C. Aretos.

Caen 1958.

N° d'ordre : 36

T H E S E S

Présentées
à la Faculté des Sciences
de l'Université de CAEN

pour obtenir
le Titre d'Ingénieur-Docteur

par
Constantin ARETOS

Ingénieur-Chimiste
Licencié ès-sciences
Diplôme du Centre de préparation
à l'Administration des Entreprises

Ière Thèse - Etude des propriétés catalytiques de l'heptasulfure de rhénium.

2ème Thèse - Propositions données par la Faculté :

Soutenues le 5 Juillet 1958

JURY : M. N.LOZAC'H, Doyen, Président
M. J.VIALLE, Professeur sans chaire)
M. J.M.CONIA, Maître de Conférences) Examinateurs.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE CAEN

Faculté des Sciences

LISTE DU PERSONNEL DE LA FACULTE

MM.	LOZAC'H	DOYEN - Professeur (Chimie)
	DANGEARD	Professeur (Géologie)
	SCHERER	Professeur (Physique Générale
	APERY	Professeur (Calcul différentiel et intégr
	PAILLOUX	Professeur (Mécanique rationnelle)
	JACQUET	Professeur (Microbiologie)
	BOCQUET	Professeur (Zoologie)
	COLOMBANI	Professeur (Physique)
Mme	WALTER LEVY	Professeur (Chimie)
MM.	PITOT	Professeur (Botanique)
	CAMPBELL	Professeur (Mathématiques)
	BACHELET	Professeur (Chimie)
	LE ROUX	Professeur sans chaire (Physique)
	REY	Professeur sans chaire (Zoologie)
	VIALLE	Professeur sans chaire (Chimie)
	COJAN	Professeur sans chaire (Physique)
	PHAM	Professeur sans chaire (Mathématiques)
MM.	GRAFF	Maître de Conférences (Chimie)
	ROMANET	Maître de Conférences (Chimie)
	MALLIAVIN	Maître de Conférences (Mathématiques)
	MONIER	Maître de Conférences (Minéralogie)
	GIACOMO	Maître de Conférences (Physique)
	GIRAULT	Maître de Conférences (Mathématiques)
	BINET	Maître de Conférences (Botanique)
	CONIA	Maître de Conférences (Chimie)
Mme	LE ROUX	Maître de Conférences adjoint (Zoologie)
Mme	R. CHAUVENET	Chef de Travaux (Chimie)
MM.	MESLIN	Chef de Travaux (Botanique)
	PAREYN	Chef de Travaux (Géologie)
	LEGRAND	Chef de Travaux (Chimie)
	SAUDRAY	Chef de Travaux (Zoologie)
	MOLLIER	Chef de Travaux (Chimie)
	THUILLIER	Chef de Travaux délégué (Chimie)
Mle	BIGEON	Chef de Travaux déléguée(Physique)
M.	MILLIARD	Chef de Travaux délégué (Physique
Mle	THIEULIN	Assistante (Chimie)
M.	MARIE	Assistant (Physique)
Mme	GHINEA	Assistante (Mathématiques)
MM.	DOGUET	Assistant (Botanique)
	HAMELIN	Assistant (Physique)
	BOULLARD	Assistant (Botanique)
Mme	STEEG	Assistante (Microbiologie)
Mle	LEMAITRE	Assistante (Géologie)
Mme	BAUDUIN	Assistante (Zoologie)
M.	SAUSSEY	Assistant (Zoologie)

M.	QUINIOU	Assistant (Chimie)
Mme	RAOUL	Assistante (Chimie)
Mme	BRASELITEN	Assistante (Chimie)
MM.	BRAILLON	Assistant délégué (Chimie)
	MONNAYE	Assistant délégué (Microbiologie)
	FRONTEAU	Assistant délégué (Mécanique appliquée)
	PATRY	Assistant délégué (Physique)
	HOMMERIL	Assistant délégué (Géologie)
	PENARD	Assistant délégué (Zoologie)
	CADORET	Assistant délégué (Minéralogie)
	DARIDON	Assistant délégué (Physique)

M. R. CAUCAL Secrétaire Principal des Facultés.

à mon Maître, Monsieur le Professeur VIALLE

témoignage de ma profonde reconnaissance

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542714_0005

INTRODUCTION

Les sulfures de rhénium, et particulièrement l'heptasulfure Re_2S_7 sont de bons catalyseurs d'hydrogénation, lorsqu'ils sont utilisés sous pression.

Dès 1930, deux brevets font mention de leur utilisation possible pour hydrogéner - vers 450°C. et sous une pression de 100 kg/cm2 - le crésol, le charbon, la lignite, les goudrons (B.P. 358.180 (1930), B.P. 362, 354 (1930).).

Dans une étude récente Broadbent, Slaugh et Jarvis,(1) ont comparé les propriétés catalytiques de l'heptasulfure de rhénium, du disulfure de rhénium, du trisulfure de molybdène et d'un polysulfure de cobalt. Le premier se montre en général le plus actif. Il possède de plus, d'après les mêmes auteurs, un certain nombre de propriétés intéressantes :

- facilité de préparation
- stabilité dans le temps au cours du stockage
- stabilité au cours de la réaction d'hydrogénation
- résistance à l'empoisonnement par le soufre et les dérivés sulfurés ou d'autres poisons (le même catalyseur a pu être employé plusieurs fois sans régénération).
- enfin la réaction de réduction n'est pas perturbée par une réaction d'hydrogénolyse de liaisons C-C ou C-S, sauf si la température devient trop élevée (300°C.).

Son activité catalytique est toutefois inférieure à celle des catalyseurs d'hydrogénation classiques (nickel ou platine) et son prix de revient est élevé. Son utilisation comme catalyseur d'hydrogénation restera sans doute limitée aux réactions où les catalyseurs traditionnels sont inutilisables, en particulier à

l'hydrogénation des composés organiques sulfurés.

La première partie de ce travail est consacrée à la description de quelques expériences d'hydrogénation en série thiophénique et à l'étude des produits ainsi préparés.

La seconde partie rassemble les résultats que nous avons obtenus en utilisant l'heptasulfure de rhénium pour réduire catalytiquement quelques dithiole-thiones. La réaction d'hydrogénation s'accompagne alors d'une désulfuration.

La troisième partie est consacrée à l'étude de l'emploi du même catalyseur dans la réaction simultanée de l'hydrogène et du soufre sur divers composés oxygénés ou azotés.

Les points de fusion ont été déterminés au microscope de Kofler.

PRELIMINAIRE

0.- Préparation du catalyseur

Une première série d'expériences a été effectuée en vue de modifier la méthode de préparation de l'heptasulfure de rhénium décrite par Broadbent, Slaugh et Jarvis (1) et qui conduit à un sulfure difficile à filtrer.

Nous avons préparé l'heptasulfure de rhénium par trois procédés différents.

0.1 - Action de l'acide sulfhydrique sur le perrhénate de potassium

L'action de l'acide sulfhydrique sur une solution à 3% de perrhénate de potassium dans l'acide chlorhydrique (5-6 N) conduit à la formation de l'heptasulfure de rhénium (1).

$$2\ ReO_4K + 7\ SH_2 + 2\ ClH \longrightarrow Re_2S_7 + 2\ ClK + 8\ OH_2$$

0.2 - Action du thiosulfate de sodium sur le perrhénate de potassium

On réalise la précipitation de l'heptasulfure de rhénium par action du thiosulfate de sodium sur une solution acide de perrhénate de potassium (2).

$$2\ ReO_4K + 7\ S_2O_3Na_2 + 2\ ClH \longrightarrow Re_2S_7 + 2\ ClK + 7\ SO_4Na_2 + OH_2$$

Le sulfure ainsi précipité contient une certaine quantité de soufre qui est éliminé par extraction au xylène bouillant.

0.3 - Action de la thioacétamide sur le perrhénate de potassium

L'hydrolyse de la thioacétamide conduit en milieu acide à la libération d'acide sulfhydrique qui agit sur le perrhénate de potassium pour donner l'heptasulfure de rhénium.

$$CH_3CSNH_2 + OH_2 \xrightarrow{H^+} CH_3CONH_2 + SH_2$$

$$CH_3CONH_2 + OH_2 \longrightarrow CH_3COONH_4$$

$$2\ ReO_4K + 7\ SH_2 + 2\ ClH \longrightarrow Re_2S_7 + 2\ ClK + 8\ OH_2$$

Des échantillons de catalyseur préparés d'après chacune des trois méthodes précédentes ont donné des résultats analogues au cours de l'hydrogénation du thiophène en thiolane. Nous avons retenu pour la suite de ce travail le mode de préparation 0.2 qui s'est montré le plus commode.

Le catalyseur ainsi préparé conserve son activité pendant plusieurs mois. Nous n'avons pas constaté de variation d'activité sur des échantillons provenant d'opérations différentes.

PARTIE EXPERIMENTALE

0.1 E - Action de l'acide sulfhydrique sur le perrhénate de potassium

On prépare une solution de perrhénate de potassium à 3 % dans l'acide chlorhydrique 5-6 N. On fait passer dans cette solution portée à l'ébullition un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à précipitation complète de l'heptasulfure de rhénium. Après un repos d'une nuit, le précipité est filtré sur verre fritté, lavé à l'acide chlorhydrique 5-6 N puis à l'eau distillée. La filtration et les lavages sont assez longs par suite de la finesse du précipité. Après essorage le catalyseur est mis en suspension dans du xylène et séché par distillation azéotropique.

0.2 E - Action du thiosulfate de sodium sur le perrhénate de potassium

On ajoute le thiosulfate de sodium (3,5 molécules par ion perrhénate) à une solution bouillante de perrhénate de potassium à 3 % dans l'acide chlorhydrique 4 N. On maintient à l'ébullition pendant 40 minutes. On décante le précipité, le lave à l'acide chlorhydrique 4 N puis à l'eau distillée. On filtre et sèche le catalyseur à l'air. On termine le séchage par distillation azéotropique en présence de xylène. Lorsque le xylène passe clair, on filtre à chaud.

Avec ce mode opératoire la précipitation du catalyseur et les filtrations sont beaucoup plus rapides que dans le cas précédent. Cela est peut être dû à la présence dans le précipité d'une certaine quantité de soufre libre qui est éliminé par extraction au xylène.

0.3 E - Action de la thioacétamide sur le perrhénate de potassium

On traite à chaud par une solution de thioacétamide à 10% une solution à 3% de perrhénate de potassium dans l'acide chlorhydrique (5-6 N). L'hydrolyse de la thioacétamide est assez lente. On obtient ainsi l'heptasulfure de rhénium sous une forme très divisée, mais se filtrant bien. Le catalyseur est séché comme précédemment.

CHAPITRE I

1.0 - Hydrogénation de quelques dérivés thiophéniques

1.1 - Hydrogénation catalytique sans coupure de la liaison carbone-soufre

Broadbent, Slaugh et Jarvis ont montré que l'heptasulfure de rhénium permet d'hydrogéner des composés non saturés sulfurés sans hydrogénolyse des liaisons carbone-soufre. Cette coupure n'intervient que lorsque la température d'hydrogénation atteint 300°C environ.

C'est ainsi que par hydrogénation du phénylthio-3 propène on obtient avec un rendement quantitatif le phénylthio-1 propane. Le thiophène donne de même avec un bon rendement le thiolane.

A 300°C, la réduction s'accompagne d'une désulfuration : le thiophénol et le sulfure de phényle sont transformés en cyclohexane.

La liaison S-S est moins résistante à l'hydrogénolyse : à 165-195°C et sous une pression d'hydrogène de 150 kg/cm², le disulfure de phényle conduit avec un rendement de 100% au thiophénol.

Nous avons repris l'étude de l'hydrogénation du thiophène en thiolane et comparé, au cours de divers essais, les propriétés catalytiques d'échantillons d'heptasulfure de rhénium préparés par les trois méthodes que nous avons décrites. Nous avons dans tous les cas obtenu des résultats comparables à ceux de Broadbent, Slaugh et Jarvis (1). Ces expériences nous permettent de recommander la méthode de précipitation au thiosulfate pour obtenir un heptasulfure de rhénium possédant une bonne activité catalytique.

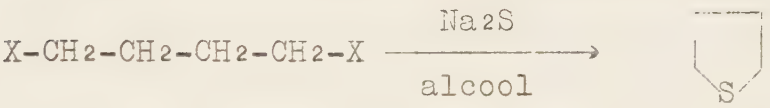
Nous avons obtenu d'une manière analogue le méthyl-2 thiolane à partir du méthyl-2 thiophène.

Par hydrogénation ménagée du nitro-2 thiophène en présence d'anhydride acétique, nous avons enfin obtenu avec un bon rendement l'acétylamino-2 thiophène. Cette dernière réaction permet d'accéder simplement à un composé jusqu'ici peu étudié à cause de sa difficulté de préparation.

1.11 - Thiolane

On connait un certain nombre de méthodes permettant de préparer le thiolane. Les principales sont les suivantes :

a) Cyclisation d'un dihalo-1,4 butane par le sulfure de sodium



(3 à 10)

Les rendements obtenus par cette méthode décroissent selon la nature de l'halogène dans l'ordre I, Br, Cl. Avec le diiodo-1,4 butane, le rendement est de 50 % .(9)

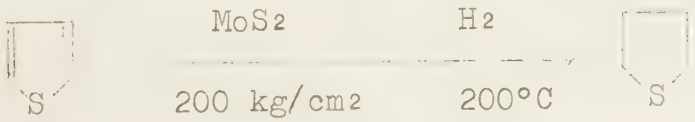
b) Remplacement de l'oxygène du tétrahydrofurane par le soufre

Ce remplacement est effectué par passage d'un mélange d'acide sulfhydrique et de tétrahydrofurane sur de l'alumine à 400°C (11,12,13).

c) Réduction du thiophène

Le palladium permet de réduire le thiophène en thiolane. (Rendement 71 %). Ce procédé est limité à la préparation de petites quantités de thiolane; il faut en effet employer, en poids, deux fois plus de catalyseur que de thiophène (14).

Cawley et Hall (15) ont utilisé le disulfure de molybdène. Le rendement en thiolane est de 52 % .



L'action du gaz à l'eau sur le thiophène en présence de cobalt conduit au thiolane avec un rendement de 8 % (16).

Broadbent, Slaugh et Jarvis (1) par hydrogénation catalytique du thiophène en présence d'heptasulfure de rhénium obtiennent le thiolane avec un rendement de 70 % .

d) Réduction de la thiolanone-2 par le zinc et l'acide chlorhydrique selon Clemmensen

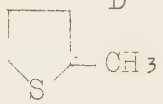
On obtient, avec un rendement très faible, du thiolane, isolé par l'intermédiaire de son composé d'addition avec le chlorure mercurique (17).

Quelques unes des constantes physiques du thiolane indiquées dans la littérature sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

F.	Eb_{760}	d.	n.	Références
- 96,2°C	121,2°C	$d_4^{20} = 0,9998$	$n_D^{20} = 1,5047$	18
	120,5°C	$d_4^{20} = 0,9967$	$n_D^{20} = 1,5047$	3,9
		$d_4^{18} = 0,9607$	$n_D^{18} = 1,4871$	6

Nous avons réalisé plusieurs fois l'hydrogénation du thiophène en thiolane. Nos résultats confirment exactement ceux de Broadbent et coll. Aux températures inférieures à 250°C il n'y a pas de réaction notable. A 250-260°C l'hydrogénation est rapide. Le rendement en thiolane est dans tous les cas voisin de 70 % . Le mode de préparation du catalyseur n'a aucune influence sur les conditions de la réaction ni sur le rendement.

Les constantes physiques du thiolane ont été déterminées sur un échantillon purifié par précipitation du dérivé d'addition avec le chlorure mercurique, cristallisation de ce dernier dans l'alcool méthylique, jusqu'à point de fusion constant (124,5-125,5°C). Le thiolane est libéré par une solution de sulfure de sodium, extrait à l'éther puis rectifié. Nous avons ainsi obtenu un liquide incolore Eb_{760} = 119°C. n_D^{20} = 1,5051.

1.12 - Méthyl-2 thiolane 

Le méthyl-2 thiolane est déjà décrit. Deux procédés permettent de l'obtenir :

a) Cyclisation du dibromo-1,4 pentane par le sulfure de sodium

Le méthyl-2 tétrahydrofurane traité par le brome conduit au dibromo-1,4 pentane. Ce dernier chauffé à reflux pendant plusieurs heures avec une solution de sulfure de sodium dans l'alcool éthylique aqueux (50 %) donne le méthyl-2 thiolane avec un rendement de 90 % (19).

b) Remplacement de l'oxygène du méthyl-2 tétrahydrofurane par le soufre

Le méthyl-2 thiolane peut être obtenu par action de l'hydrogène sulfuré sur le méthyl-2 tétrahydrofurane en présence d'alumine. Le rendement varie de 50 à 70 % .

69 % à 400-440°C (20)
65 % à 350°C (21)
52 % à 400°C (21)

Les caractéristiques physiques sont les suivantes :

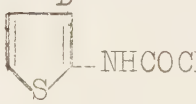
Eb_{756} = 131,2-131,5°C n_D^{20} = 1,4922 d_4^{20} = 0,9541 (20)

Eb_{747} = 131,2-131,5°C n_D^{20} = 1,4927 d_4^{20} = 0,9583 (21)

Nous l'avons obtenu par hydrogénation catalytique du méthyl-2 thiophène rendement (60 %). Nous décrirons au chapitre III un autre mode de préparation par réduction de la méthyl-5 thiolanone-2.

Après purification par l'intermédiaire de son dérivé d'addition au chlorure mercurique (19), le méthyl-2 thiolane que nous avons préparé possède les caractéristiques suivantes :

Eb_{760} = 128°C Eb_{14} = 26°C n_D^{17} = 1,4932

1.13 - Acétylamino-2 thiophène 

L'acétylamino-2 thiophène ne peut être obtenu facilement par acétylation de l'amino-2 thiophène à cause de l'instabilité de ce dernier composé en présence d'oxygène. On ne peut l'isoler et préparer ses dérivés qu'en opérant en atmosphère inerte. C'est pour cette raison que l'acétylamino-2 thiophène se prépare plutôt par des voies détournées (22).

Nous avons étudié la réduction catalytique du nitro-2 thiophène en présence d'heptasulfure de rhénium. L'absorption d'hydrogène est rapide vers la température de 100°C. Toutefois l'amino-2 thiophène qui est probablement produit se décompose dès l'ouverture de l'autoclave et nous n'avons pu ni l'isoler, ni même le caractériser par transformation en un dérivé plus stable.

Nous avons alors envisagé de réaliser en une seule phase l'hydrogénation du nitro-2 thiophène et l'acétylation de l'amine formée.

En hydrogénant le nitro-2 thiophène en présence d'anhydride acétique nous avons obtenu directement l'acétylamino-2 thiophène avec un rendement de 50 à 60 % .

Cette expérience constitue un mode de préparation commode de l'acétylamino-2 thiophène. Elle met bien en évidence la remarquable stabilité de l'heptasulfure de rhénium qui est utilisé ici à 100°C en milieu très fortement acide. Dans les conditions utilisées, nous n'avons pas constaté d'hydrogénation du noyau thiophénique.

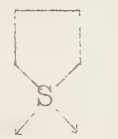
1.2 - Préparation de quelques dérivés du thiolane et du méthyl-2 thiolane

Nous avons préparé à partir du thiolane et du méthyl-2 thiolane quelques dérivés de la fonction sulfure. Certains de ces dérivés ont été obtenus pour la première fois au cours de ce travail.

1.21 - Sulfones

La tétraméthylène sulfone et la méthyl-1 tétraméthylène sulfone sont déjà décrites. On les obtient par oxydation du thiolane ou du méthyl-2 thiolane par le permanganate en milieu aqueux (3, 25, 27) ou par l'eau oxygénée (28, 29). On peut également les préparer par réduction de la butène-2 ylène sulfone ou de la méthyl-1 butène-2 ylène sulfone (30, 31, 32) (26) (29).

Le tableau suivant rassemble les données physiques relatives à ces deux sulfones que nous avons préparées par oxydation du thiolane et du méthyl-2 thiolane par l'eau oxygénée en milieu acétique.

Sulfones	Eb.	F.	n	d	Réf.
	Eb_{743}=285-8°C	8-10°C	$n_D^{18,2}$=1,4833	$d_4^{18,4}$=1,2723	3,25
	Eb_{15} =149,5-150°C	20-21°C	-	-	26
	Eb_{18} =153-4°C	19-20°C	-	-	32
	Eb_6 =113-117°C	-	-	-	28
	Eb_3 =115°C	20,5-21,5°	-	-	29
	$Eb_{0,8-1}$=92-93°C Eb_{11-12}=138-9°C	20°C	-	-	isolée par nous
	Eb_{758}=279-80°C	-	n_D^{14}=1,4801	d_4^{14}=1,2070	27
	Eb_{23} =153-4°C	-	$n_D^{27,2}$=1,4792		isolée par nous

1.22 - Sulfoxydes

L'oxydation ménagée du thiolane et du méthyl-2 thiolane par l'eau oxygénée en quantité calculée conduit aux sulfoxydes correspondants. (27) (33). Nous avons obtenu les produits suivants :
Tétraméthylène sulfoxyde C_4H_8OS Eb_{13}= 112°C. $n_D^{23,2}$= 1,5215
Tarbekk et Weaver (33) donnent pour le même composé
Eb_{12}= 105-107°C n_D^{23}= 1,51986
Méthyl-1 tétraméthylène sulfoxyde $C_5H_{10}OS$ Eb_{26} = 130-131°C. $n_D^{23,2}$= 1,4980. Beilstein (XVII-I,7) citant Grischkevich et Trokhimowskii (33) n'indique aucune constante physique pour ce dérivé.

1.23 - Action du chlorure mercurique

Le thiolane et le méthyl-2 thiolane se combinent facilement au chlorure mercurique pour donner un composé d'addition bien cristallisé. Nous avons utilisé cette propriété pour déterminer les rendements des réactions de préparation du thiolane et du méthyl-2 thiolane par hydrogénation.

Traité par le sulfure de sodium, le dérivé d'addition est détruit et régénère le sulfure de départ.

Le dérivé d'addition du chlorure mercurique au thiolane, $C_4H_8SCl_2Hg$ a été décrit par plusieurs auteurs (14,6,19). Nous l'avons obtenu sous forme de cristaux blancs fondant à 124,5-125,5°C.

Dans le cas du méthyl-2 thiolane, nous avons obtenu un composé cristallisé fondant à 160-161°C et dont la composition est très voisine de $C_5H_{10}SCl_2Hg$. Whitehead, Dean et Fidler (19) indiquent avoir préparé un dérivé d'addition du méthyl-2 thiolane et du chlorure mercurique répondant à la formule $C_5H_{10}SCl_4Hg_2$ fondant à 162°C. Il est probable que le méthyl-2 thiolane peut donner deux dérivés d'addition avec une ou deux molécules de chlorure mercurique.

Une propriété analogue est signalée pour le sulfure d'éthyle qui donne deux dérivés d'addition $(C_2H_5)_2S\ Cl_2Hg$ et $(C_2H_5)_2S\ Cl_4Hg_2$. (34) (43). Il est d'ailleurs signalé que le premier perd du sulfure d'éthyle pour donner le second par cristallisation répétée dans l'acétone ou le benzène.

Il est possible que la perte de méthyl-2 thiolane qui permet de passer du dérivé d'addition à une molécule de chlorure mercurique au dérivé d'addition à deux molécules intervienne au cours de la détermination du point de fusion. La température de fusion que nous indiquons serait alors celle du dérivé analysé par (19).

1.24 - Alkylation du thiolane et du méthyl-2 thiolane

L'alkylation des thioéthers conduit aux composés sulfonium. Cette alkylation peut être réalisée par combinaison directe d'un thioéther avec un halogénure d'alkyle; elle se réalise en général bien avec l'iodure de méthyle. Dans le cas de dérivés halogénés dérivant de radicaux plus lourds elle peut être difficile. On a intérêt alors à opérer en présence d'un sel métallique; chlorure ferrique (35) ou halogénure de mercure (II), (36).

Nous avons préparé quelques composés sulfonium dérivant du thiolane par action de l'iodure de méthyle, ou d'autres halogénures organiques en présence de sels de mercure II.

Nous avons enfin trouvé que l'alkylation de ces deux thioethers se faisait bien en présence d'acide picrique.

1.241 - Action de l'iodure de méthyle

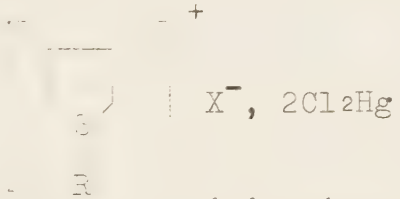
Par action de l'iodure de méthyle, le thiolane donne très facilement l'iodure de méthyl-1 thionia-1 cyclopentane, F. 193-194°C avec un rendement quantitatif.(37) (19) Ce dernier se décompose sous l'action de la chaleur en iodure de méthyle et thiolane. Par action de l'acide picrique il conduit au picrate de méthyl-1 thionia-1 cyclopentane F. 241-242°C. Nous avons essayé également de préparer à partir du même iodure le nitrate de méthyl-1 thionia-1 cyclopentane (par action du nitrate d'argent) et le sulfométhylate de méthyl-1 thionia-1 cyclopentane

(par action du sulfate de méthyle). Ces deux dérivés ont été sans doute obtenus, mais très hygroscopiques n'ont pu être analysés. Par action de l'acide picrique ils conduisent l'un et l'autre au picrate de méthyl-1 thionia-1 cyclopentane.

L'iodure de diméthyl-1,2 thionia-1 cyclopentane (38) (19) préparé d'une manière identique à partir du méthyl-2 thiolane est également trop hygroscopique pour être analysé. Il en est de même du nitrate et du sulfométhylate correspondant. Nous avons pu par contre préparer le picrate de diméthyl-1,2 thionia-1 cyclopentane F. 213-217°C,(décomposition).

1.242 - Alkylation en présence d'halogénure de mercure II

Cette réaction n'a été étudiée que dans le cas du thiolane. On obtient un composé sulfonium complexe du type :

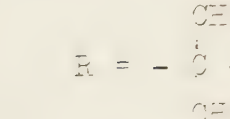


Les composés suivants ont été préparés :

a) Iodure de méthyl-1 thionia-1 cyclopentane, cristallisé avec deux molécules d'iodure mercurique. R = - CH_3 , X = I , F. 110-117°C(décomposition).

b) Chlorure de butyl-1 thionia-1 cyclopentane cristallisé avec deux molécules de chlorure mercurique. R. = - CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 , X = Cl F. 139-145°C(décomposition).

c) Chlorure d'isobutyl-1 thionia-1 cyclopentane cristallisé avec deux molécules de chlorure mercurique.

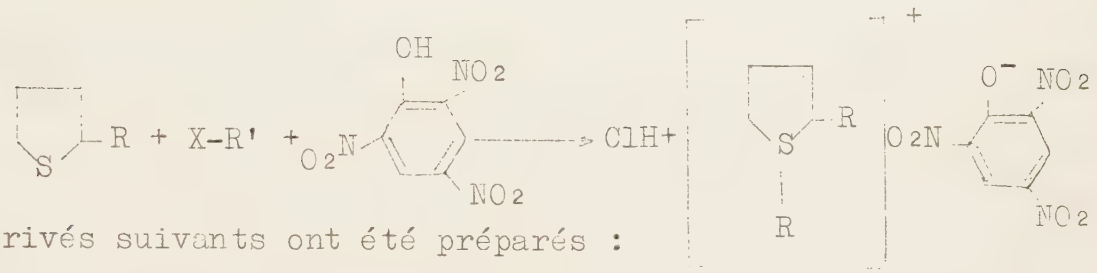


R = - CH_3 , X = Cl F = 123-124°C(tube capillaire)

1.243 - Alkylation en présence d'acide picrique

Lorsqu'on traite le thiolane ou le méthyl-2 thiolane par un halogénure d'alkyle en présence d'acide picrique, on obtient

facilement le picrate de l'ion sulfonium correspondant.



Les dérivés suivants ont été préparés :

R	R'	F.
H	C_2H_5	177-182°C(déc.)
H	$-CH_2C_6H_5$	93-94°C
CH_3	C_2H_5	174-181°C(déc.)
CH_3	$-CH_2C_6H_5$	97-98°C

1.25 - Action du Brome

Les sulfures organiques réagissent facilement sur les halogènes en particulier sur le brome, pour donner un dérivé d'addition dihalogéné (39,40,41). Cette réaction est rapide et complète au point qu'elle a été proposée comme méthode de dosage des sulfures (42). Par action de l'eau ou d'une base ces dérivés dihalogénés permettent parfois de préparer les sulfoxydes.

Traité par le brome dans les conditions habituelles, le thiolane nous a donné un dérivé cristallisé très instable. Il ne nous a pas été possible de le transformer en sulfoxyde.

Partie Expérimentale.

1.0 Hydrogénation catalytique.

Les réactions d'hydrogénation ont été effectuées sous pression dans un autoclave "Prolabo" en acier inoxydable à agitation latérale. Ce matériel a bien résisté à la corrosion. Après un an d'utilisation il a été nécessaire de rectifier le rodage permettant la fermeture.

L'hydrogène est introduit à froid. Pendant la réaction la communication entre l'autoclave et la bouteille d'hydrogène est interrompue.

Les hydrogénations ont été poursuivies jusqu'à cessation de l'absorption de l'hydrogène. Nous indiquons dans chaque cas la pression de remplissage de l'autoclave (à la température ordinaire). Nous n'avons pas essayé d'évaluer les quantités d'hydrogène absorbé.

1.11E - Thiolane

Pour une molécule de thiophène (84g) on utilise 2,5g de catalyseur. On charge l'autoclave à 100-110kg/cm² et chauffe pendant quatre heures à 250-260°C. Après refroidissement, on filtre le catalyseur et rectifie le liquide obtenu. On récupère très peu de thiophène (Eb 84°C.), le thiolane passe à 120°C.; il reste un résidu non distillable qui n'a pas été étudié. Le rendement est voisin de 70 % Il a été déterminé en précipitant le thiolane sous forme de dérivé d'addition avec le chlorure mercurique: $C_4H_8SCl_2Hg$. Ce composé sera décrit plus loin.

1.12E - Méthyl-2 thiolane

Le méthyl-2 thiophène a été préparé par action du penta-sulfure de phosphore sur le lévulinate de sodium d'après (23). (Rendement 40 %).

Hydrogénation - On traite pendant quatre heures à l'autoclave 49g de méthyl-2 thiophène ($\frac{1}{2}$mol.g.) et 1g. de catalyseur par de

l'hydrogène à 280-290°C. (Pression de remplissage à froid : 60kg/cm2).

Par rectification on obtient le méthyl-2 thiolane Eb 128°C. avec un rendement de 55 % , (déterminé par formation du composé d'addition au chlorure mercurique : $C_5H_{10}SCl_2Hg$).

1.13E - Acétylamino-2 thiophène

Le nitro-2 thiophène est préparé d'après (24) avec un rendement de 70 à 80%.

Hydrogénation - On hydrogène une solution de 65g. de nitro-2 thiophène ($\frac{1}{2}$ molg.) dans 120g d'anhydride acétique en présence de 1,3g de catalyseur. L'autoclave est purgé pour éliminer l'oxygène. La pression de remplissage à froid est de 115-120kg/cm2 L'absorption d'hydrogène est rapide à partir de 90°C. On maintient pendant quatre heures la température à 90-110°C.

Après refroidissement, on filtre le catalyseur, la solution est colorée en brun. On détruit l'anhydride acétique en excès par 200g de glace, puis on dilue à un litre par de l'eau On décolore au charbon actif. La solution obtenue laisse déposer par refroidissement des cristaux d'acétylamino-2 thiophène. Après une nuit au réfrigérateur on obtient 40g environ de produit brut. (55 à 60 %).

Après filtration sur alumine (en solution benzénique) et cristallisation dans le benzène l'acétylamino-2 thiophène fond à 159,5-160,5°C.

Analyse : C_6H_7NOS

Calculé :	C %	51,06	H %	4,97
Trouvé :		51,17 - 51,31		5,10 - 5,06

1.21E - Sulfones

a) Tétraméthylène sulfone (36). On ajoute goutte à goutte 42cm3 d'eau oxygénée à 30 % à une solution de 12g de thiolane dans 75cm3 d'acide acétique distillé sur anhydride chromique.

Après un repos de 24 heures à la température du laboratoire, on chauffe pendant trois heures à reflux, puis on distille l'acide acétique. Le résidu huileux est distillé sous vide. On obtient la tétraméthylène sulfone avec un rendement de 95 %. C'est un solide. F. = 20°C. , $Eb_{0,8-1}$ = 92-3°C., Eb_{11-12}=138-9°C.

Analyse	: $C_4H_8O_2S$					
Calculé	: C %	39,97	H %	6,71	S %	26,68
Trouvé	:	40,17		6,64		26,68

b) Méthyl-1 tétraméthylène sulfone. On l'obtient d'une manière analogue avec un rendement de 96 %. C'est un liquide incolore. Eb_{23}= 153-4°C. $n_D^{27,2}$= 1,4792.

Analyse	: $C_5H_{10}O_2S$			
Calculé	: C %	44,77	H %	7,52
Trouvé	:	45,02		7,52

1.22E - Sulfoxydes

a) Tétraméthylène sulfoxyde (33). On prépare une solution de 20g de thiolane dans 100cm³ d'acide acétique distillé sur anhydride chromique. On lui ajoute goutte à goutte en maintenant la température à 0°C, 22g d'eau oxygénée à 30 %. On laisse reposer pendant douze heures à la température du laboratoire. On rectifie sous vide. Le tétraméthylène sulfoxyde passe à 112°C sous 13mm. $n_D^{23,2}$= 1,5215. Rendement 90 %

Analyse	: C_4H_8OS			
Calculé	: C %	46,12	H %	7,74
Trouvé	:	46,45		7,92
Trouvé par (33)		45,6		7,9

b) Méthyl-1 tétraméthylène sulfoxyde. Il est préparé comme le composé précédent. Pour 20g de méthyl-2 thiolane on utilise seulement 20g d'eau oxygénée à 30 % On obtient un liquide bouillant à 130-131°C sous 26mm. $n_D^{23,2}$ = 1,4980.

Analyse	: $C_5H_{10}OS$			
Calculé	: C %	50,83	H %	8,53
Trouvé	:	50,51		8,71

1.23E - Action du chlorure mercurique

On chauffe pendant 30 minutes au bain-marie une solution de 15g de chlorure mercurique et de 5g de thiolane (ou de méthyl-2 thiolane, ou de produit d'hydrogénation brut) dans 200cm³ d'alcool méthylique.

Après refroidissement, on précipite par l'eau glacée. Le complexe mercurique est cristallisé dans l'alcool méthylique (deux cristallisations). L'échantillon analysé est séché sous vide à température ordinaire. Un séchage à 80°C sous vide s'accompagne d'une décomposition.

a) Produit d'addition du chlorure mercurique au thiolane

P.F. 124,5-125,5°C.

Analyse	: $C_4H_8SCl_2Hg$			
Calculé	: C %	13,39	H %	1,97
Trouvé	:	13,56-13,65		2,31-2,33

b) Produit d'addition du chlorure mercurique au méthyl-2 thiolane. P.F. 160-161°C.

Analyse	: $C_5H_{10}SCl_2Hg$			
Calculé	: C %	16,06	H %	2,69
	$C_5H_{10}SCl_4Hg_2$			
Calculé	: C %	9,3	H %	1,56
Trouvé	:	15,23-15,35		2,37-2,70

1.241E - Action de l'iodure de méthyle

On chauffe au bain-marie à 40-60°C pendant quelques minutes un mélange équimoléculaire de thiolane ou de méthyl-2 thiolane et d'iodure de méthyle.

a) Iodure de méthyl-1 thionia-1 cyclopentane. Ce dérivé est obtenu avec un rendement quantitatif. Par cristallisation

dans l'alcool on obtient des aiguilles blanches. F. 193-4°C.

Analyse	: $C_5H_{11}IS$						
Calculé	: C %	26,10	H %	4,82	S %	13,94	
Trouvé	:	26,27-26,25		4,99-4,97		13,87-13,95	

b) Iodure du diméthyl-1,2 thionia-1 cyclopentane. Ce dérivé est hygroscopique et il n'a pas été analysé.

1.241E - Action de l'acide picrique sur l'iodure du méthyl-1 thionia-1 cyclopentane et sur l'iodure du diméthyl-1,2 thionia-1 cyclopentane.

On chauffe à reflux pendant quelques instants l'iodure avec une solution d'acide picrique dans l'alcool éthylique. Par refroidissement on obtient le picrate correspondant. On le cristallise dans l'alcool éthylique, Le rendement est quantitatif.

a) Picrate de méthyl-1 thionia-1 cyclopentane. Aiguilles jaunes fondant à 241-2°C.

Analyse	: $C_{11}H_{13}N_3O_7S$				
Calculé	: C %	39,88	H %	3,96	
Trouvé	:	39,71		3,94	

b) Picrate de diméthyl-1,2 thionia-1 cyclopentane. Aiguilles jaunes fondant à 213-217°C avec décomposition.

Analyse	: $C_{12}H_{16}N_3O_7S$				
Calculé	: C %	41,61	H %	4,66	
Trouvé	:	41,84-41,65		4,53 - 4,54	

1.242E - Alkylation en présence d'halogénures de mercure II

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux on introduit des quantités équimoléculaires de thiolane et d'halogénure d'alkyle et un excès d'halogénure mercurique, dans l'acétone. On reflue au bain-marie pendant une heure. Par concentration on obtient des cristaux. Ils sont cristallisés dans l'acétone. Les rendements sont quantitatifs.

a) Iodure de méthyl-1 thionia-1 cyclopentane cristallisé avec deux molécules d'iodure mercurique -Cristaux jaunes fondant à 110-117°Cavec décomposition.

Analyse : $C_5H_{11}SI_5Hg_2$

Calculé :	C %	5,27	H %	0,97	
Trouvé :		5,47		1,23	

b) Chlorure de butyl-1 thionia-1 cyclopentane cristallisé avec deux molécules de chlorure mercurique - Cristaux blancs F.139-145°C(dec)

Analyse : $C_8H_{17}SCl_5Hg_2$

Calculé :	C %	13,27	H %	2,37	
Trouvé :		13,15		2,41	

c) Chlorure d'isobutyl-1 thionia-1 cyclopentane cristallisé avec deux molécules de chlorure mercurique - Cristaux blancs F.123-124°C(tube capillaire).

Analyse : $C_8H_{17}S\,Cl_5Hg_2$

Calculé :	C %	13,27	H %	2,37	
Trouvé :		13,06		2,36	

1.243E - Alkylation en présence d'acide picrique

On chauffe à reflux pendant une heure une solution alcoolique équimoléculaire de thiolane,(méthyl-2 thiolane) et d'halogénure d'alkyle en présence d'un excès d'acide picrique. Le picrate de thionia-1 cyclopentane correspondant cristallise par refroidissement. Ces dérivés sont purifiés par cristallisation dans l'alcool éthylique.

$a)_1$ Picrate de benzyl-1, thionia-1 cyclopentane - Cristaux jaunes F.93-94°C.

Analyse : $C_{17}H_{17}N_3O_7S$

Calculé :	C %	50,11	H %	4,21	N %	10,32	
Trouvé :		50,10		4,44		10,17	

$a)_2$ Picrate de benzyl-1 méthyl-2 thionia-1 cyclopentane - Cristaux jaunes F.97-98°C.

Analyse : $C_{18}H_{19}N_3O_7S$.

Calculé :	C %	51,31	H %	4,55
Trouvé :		51,17		4,77

b)$_1$ Picrate d'éthyl-1 thionia-1 cyclopentane - Cristaux jaunes F.177-182°C(dec.)

Analyse : $C_{12}H_{15}N_3O_7S$

Calculé :	C %	41,74	H %	4,38	N % 12,17
Trouvé :		41,56		4,54	12,11

b)$_2$ Picrate d'éthyl-1 méthyl-2 thionia-1 cyclopentane -Cristaux jaunes F.174-180°C (dec.)

Analyse : $C_{13}H_{17}N_3O_7S$

Calculé :	C %	43,45	H %	4,77
Trouvé :		43,43		4,93

1.23E - Action du brome -

On introduit dans un ballon à deux tubulures muni d'un agitateur et d'une ampoule à brome 22 g de thiolane, et 50 cm^3 de tétrachlorure de carbone. On ajoute goutte à goutte une solution de 40 g de brome dans 200 cm^3 de tétrachlorure de carbone, en maintenant la température à 0°C. Un précipité cristallin se forme immédiatement. On filtre et lave au tétrachlorure de carbone. Ce dérivé d'addition se décompose rapidement en perdant du brome et de l'acide bromhydrique.

Une analyse effectuée aussi rapidement que possible a donné le résultat suivant.

Analyse : $C_4H_8Br_2S$

Calculé :	C %	19,37	H %	3,25	S % 12,93
Trouvé :		16,31		4,22	10,92
		14,98		3,22	11,48

Le microanalyste a signalé que le poids de la prise d'essai diminuait pendant la pesée.

CHAPITRE II

2.0 - Hydrogénation catalytique de dithiole-1,2 thiones-3

L'hydrogénation catalytique de dithiole-1,2 thiones-3 a été entreprise avec l'espoir de passer du cycle dithiole-1,2 au cycle dithiolane-1,2. La présence d'un tel cycle dans l'acide lipoïque rendait ces essais particulièrement intéressants. Nous avons utilisé comme produits de départ trois dithiole-thiones facilement accessibles : la phényl-4 dithiole-1,2 thione-3, la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 et la paraméthoxyphényl-5 dithiole-1,2 thione-3. Dans chaque cas l'hydrogénation s'est accompagnée d'une ouverture du cycle sulfuré et d'une désulfuration plus ou moins complète.

2.1 - Hydrogénation de la paraméthoxyphényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (Tableau 2-1)

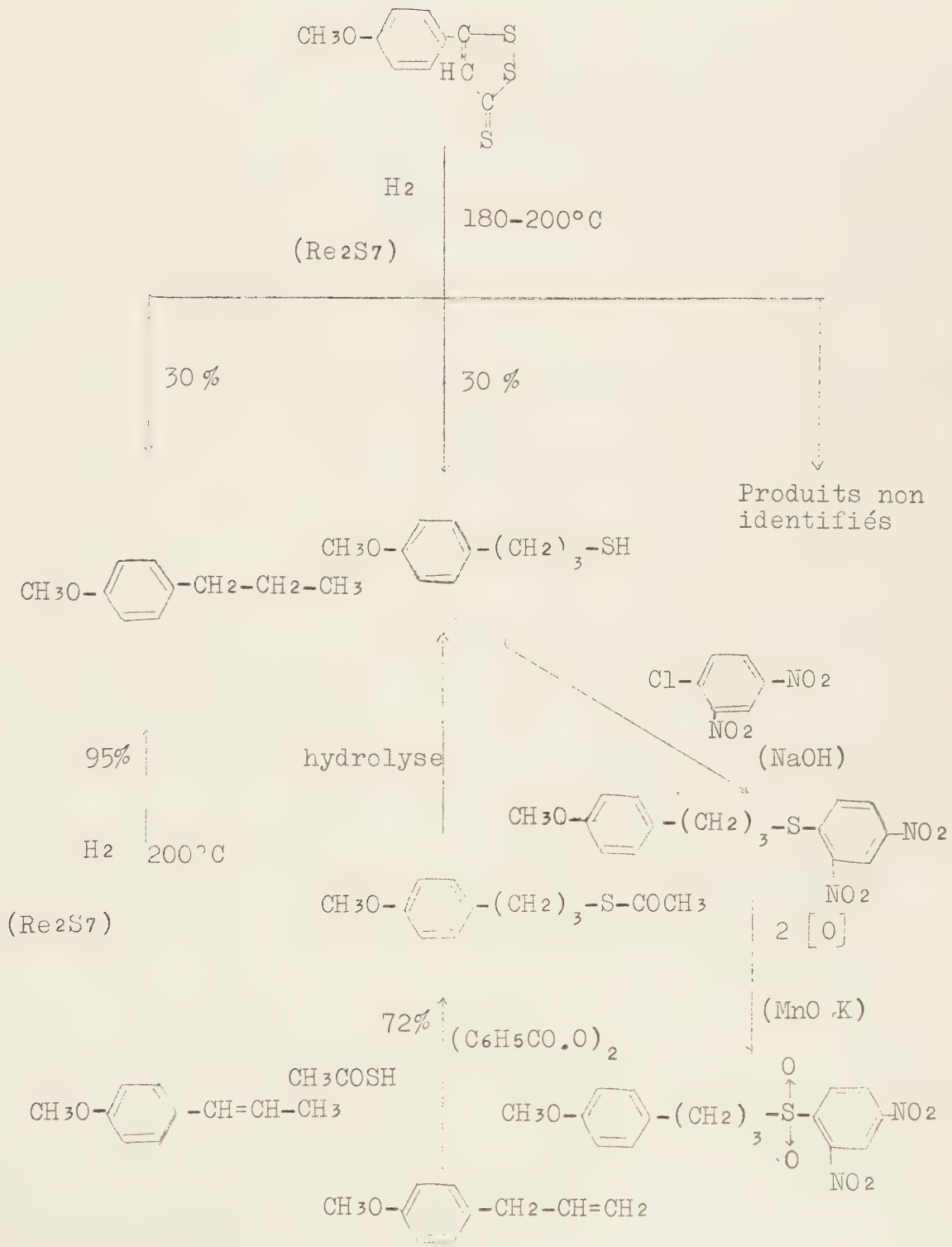
L'hydrogénation de la paraméthoxyphényl-5 dithiole-1,2 thione-3 réalisée à 180-200°C et catalysée par l'heptasulfure de rhénium conduit au paraméthoxypropylbenzène (rendement 30%), au paraméthoxyphényl-3 propanethiol-1 (rendement 30 %), et à d'autres produits qui n'ont pas été identifiés.

Le paraméthoxypropylbenzène a été comparé à un échantillon du même corps obtenu par hydrogénation catalytique de l'anéthole.

Le paraméthoxyphényl-3 propanethiol-1 provenant de la réduction de la dithiole-thione a été de son côté comparé à un échantillon du même composé préparé à partir de l'estragole.

Ipatieff et ses collaborateurs (44) ont montré qu'en l'absence de catalyseur acide, l'acide thiolacétique s'additionne sur les doubles liaisons selon un mode "anormal", et contrairement au sens prévu par la règle de Markownikoff.

Tableau 2.1


H2
180-200°C
(Re2S7)
30 %
30 %
Produits non identifiés
hydrolyse
(NaOH)
95%
H2
200°C
(Re2S7)
2 [O]
(MnO4K)
72%
(C6H5CO.O)2
CH3COSH

On sait que cette addition qui s'effectue par l'intermédiaire de radicaux libres est favorisée par la présence de faibles quantités de peroxydes (45,46).

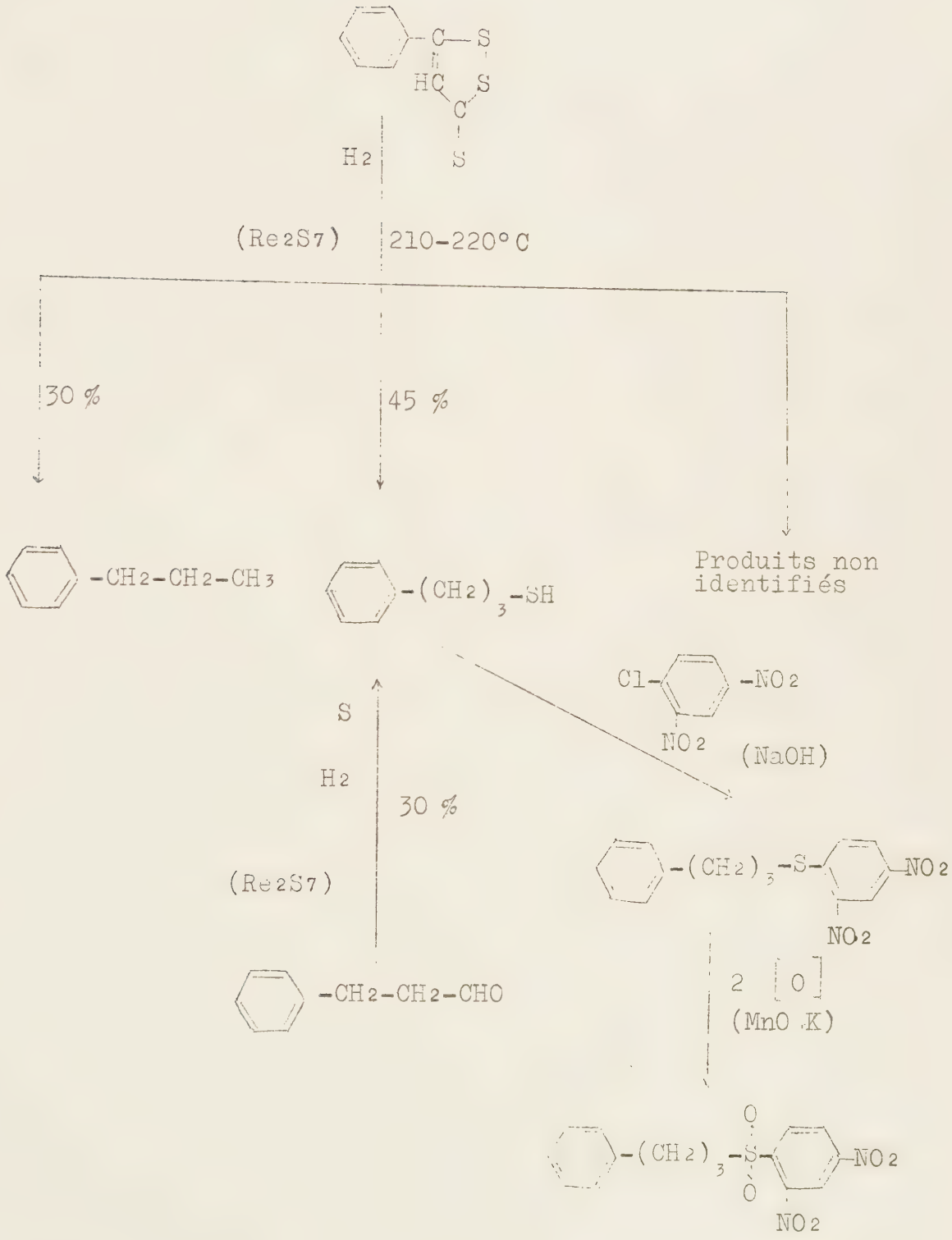
Par addition d'acide thiolacétique à l'estragole on obtient avec un rendement de 72 % le thiolacétate de paraméthoxy-phényl-3 propyle. Le mercaptan est obtenu par hydrolyse et s'avère identique au composé préparé par hydrogénation de la paraméthoxyphényl-5 dithiole-1,2 thione-3. On a vérifié en particulier l'identité des spectres infra-rouge et l'identité des produits cristallisés (F.78-79°C) obtenus par réaction sur le dinitro-2,4 monochlorobenzène en milieu alcalin.

2.2 - Hydrogénation de la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (Tabl.2.2

La réaction conduite à 210-220°C a donné des résultats comparables à ceux de l'essai précédent. On obtient le propylbenzène (rendement 30 %), un mercaptan identifié comme du phényl-3 propanethiol-1 (rendement 45%) et un résidu qui n'a pas été étudié.

Le phényl-3 propanethiol-1 est décrit par von Braun (48). Nous l'avons obtenu par hydrogénation en présence de soufre de l'aldéhyde phénylpropylique. (Cette réaction sera décrite au chapitre III). Le phényl-3 propanethiol-1 ainsi préparé et le mercaptan obtenu par hydrogénation de la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 ont mêmes constantes physiques, même spectre infrarouge et conduisent par action du dinitro-2,4 chlorobenzène en milieu alcalin, au même sulfure cristallisé. F. 98-99°C.

Tableau 2.2


H2
(Re2S7)
210-220° C
30 %
45 %
-CH2-CH2-CH3
-(CH2)3-SH
Produits non identifiés
Cl
-NO2
NO2
(NaOH)
S
H2
30 %
(Re2S7)
-(CH2)3-S-
NO2
NO2
-CH2-CH2-CHO
2 [O]
(MnO4K)
-(CH2)3-S-
NO2
O
O
NO2

2.3 - Hydrogénation de la phényl-4 dithiole-1,2 thione-3(Tabl.2.3)

Par hydrogénation catalytique de la phényl-4 dithiole-1,2 thione-3 (49), on obtient le phényl-2 propanethiol-1 avec un rendement de 50 % . On n'observe pas de désulfuration totale avec formation de cumène. Nous avons vérifié que l'absence de cumène dans les produits de réduction de la phényl-4 dithiole-1,2 thione-3 n'était pas dûe à une sulfuration de celui-ci sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, présent dans l'autoclave.

Le cumène reste inaltéré par traitement à 180-200°C par le soufre et l'hydrogène en présence du catalyseur. Dans les mêmes conditions le phényl-2 propène conduit exclusivement au cumène. Le phényl-2 propanethiol-1 enfin reste inaltéré lorsqu'on essaie de le réduire par l'hydrogène en présence d'heptasulfure de rhénium à 190-200°C.

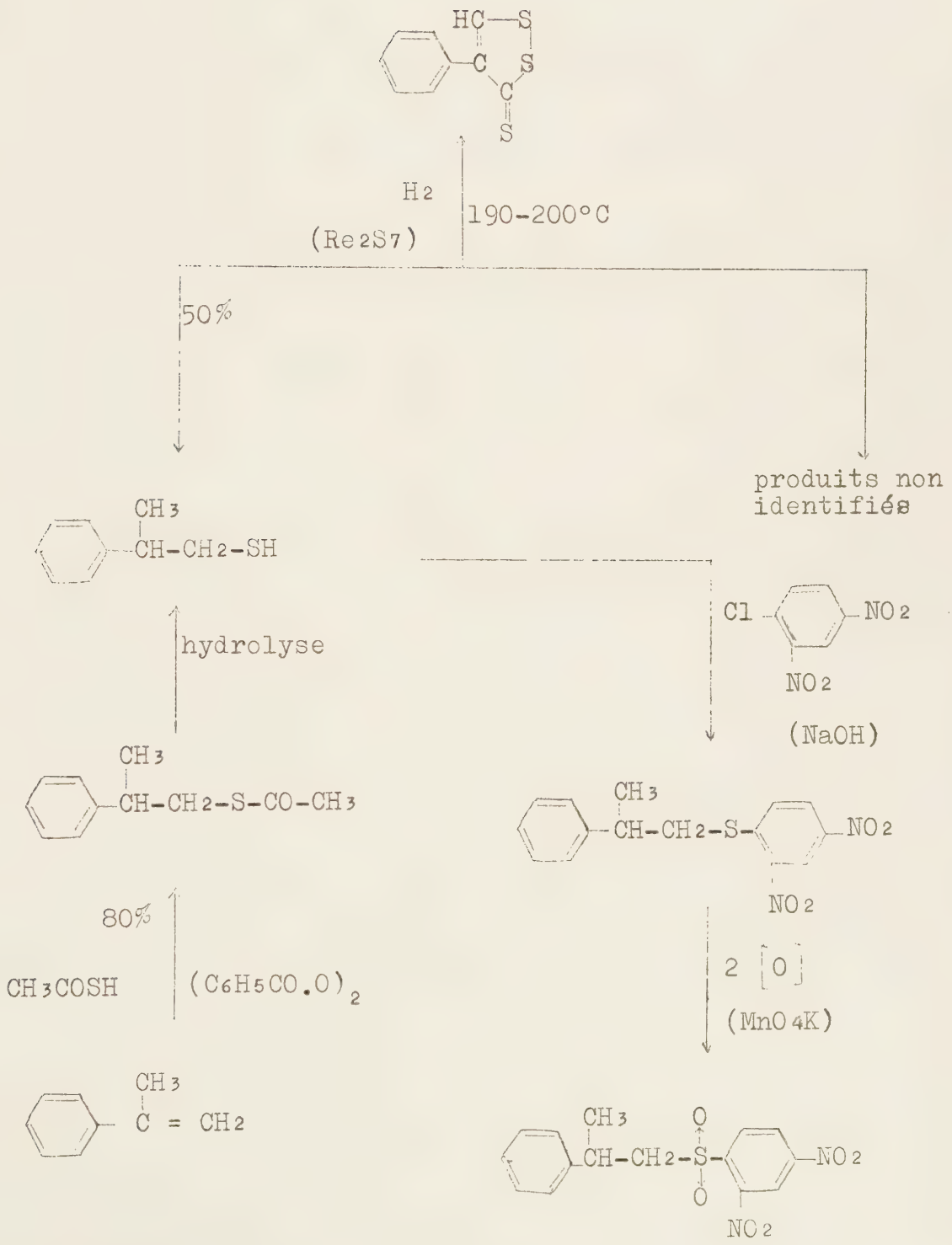
Nous avons donc de bonnes raisons pour penser que l'atome de soufre de ce mercaptan n'a pas été introduit ultérieurement sur un produit de désulfuration totale.

Par condensation d'acide thiolacétique sur le phényl-2 propène, puis par hydrolyse, nous avons préparé un échantillon de phényl-2 propanethiol-1 (49) qui s'est avéré identique au mercaptan obtenu par réduction de la phényl-4 dithiole-1,2 thione-3. On obtient en particulier le même dérivé cristallisé (F.71-72°C) par condensation en milieu alcalin avec le dinitro-2,4 chlorobenzène.

2.4 - Discussion des résultats obtenus

L'hydrogénation catalytique des trois composés étudiés ne nous a pas permis d'obtenir de dérivés du dithiolane. Elle nous a fourni par contre des résultats intéressants en ce qui concerne les produits de départ eux-mêmes. Nous avons pu dans chaque cas isoler au moins un produit de dégradation comportant l'ensemble des atomes de carbone du produit initial, et déterminer sa structure. Cette structure est en accord avec la formule admise pour la dithiole-thione. La dégradation des

Tableau 2.3


H2
(Re2S7)
190-200°C
50%
produits non identifiés
hydrolyse
(NaOH)
80%
CH3COSH
(C6H5CO.O)2
2 [O]
(MnO4K)

dithiole-thiones par hydrogénation catalytique, peut donc présenter un intérêt pour la détermination de leur structure. Luttringhaus et Deckert (50) ont d'ailleurs tenté de réaliser une dégradation comparable en utilisant le nickel de Raney. Dans le cas de la paraméthoxyphényl-5 dithiole-1,2 thione-3 qu'ils ont étudiée, la désulfuration et l'hydrogénation s'accompagnent d'un doublement de la molécule. Au lieu du paraméthoxypropylbenzène, ils obtiennent avec un rendement de 39% le dianisyl-1,6 hexane.

Le comportement des dithiole-thiones que nous avons étudiées est différent selon la position du substituant aromatique. Lorsque ce substituant est en position 5, on obtient en partie une désulfuration totale, lorsqu'il est en position 4, on n'observe pas de désulfuration totale. Cette différence est certainement liée à l'évolution de la réaction d'hydrogénation, et on peut en rendre compte en faisant les hypothèses suivantes :

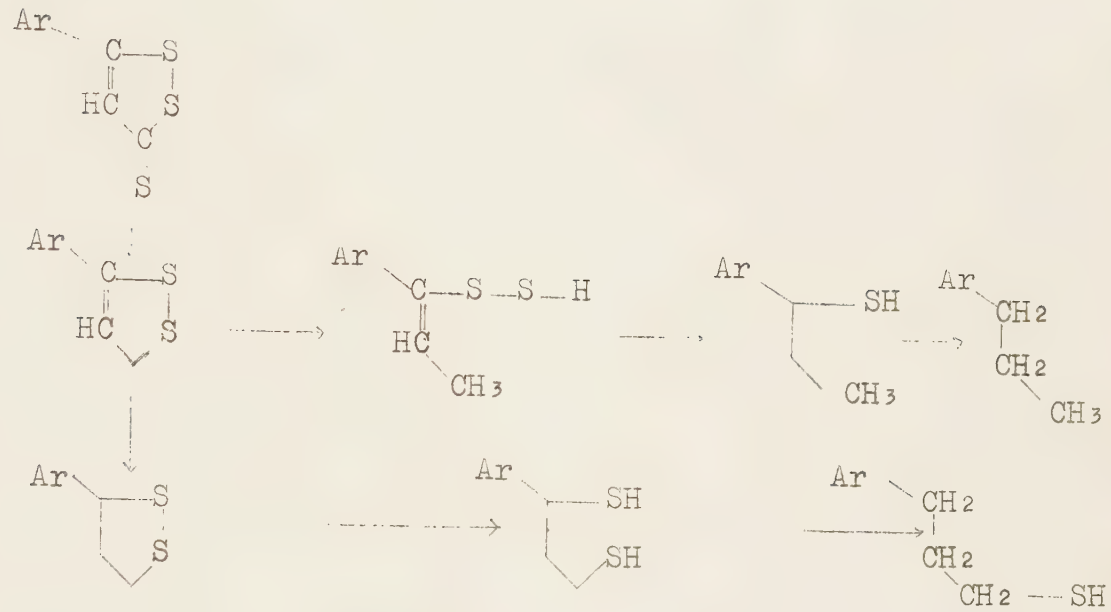
On réduit d'abord la fonction thione en CH_2. Le noyau dithiole obtenu est ensuite hydrogéné en noyau dithiolane ou coupé par hydrogénolyse avec rupture de la liaison C-S(allylique). La réaction se poursuit alors en suivant dans chaque cas deux voies différentes. Elle est schématisée dans le tableau 2.4.

Nous avons admis que la liaison C-S (benzylique) était particulièrement sensible à l'hydrogénolyse. Ce résultat sera retrouvé au chapitre suivant, il est d'ailleurs bien connu dans le cas des liaisons C-O.

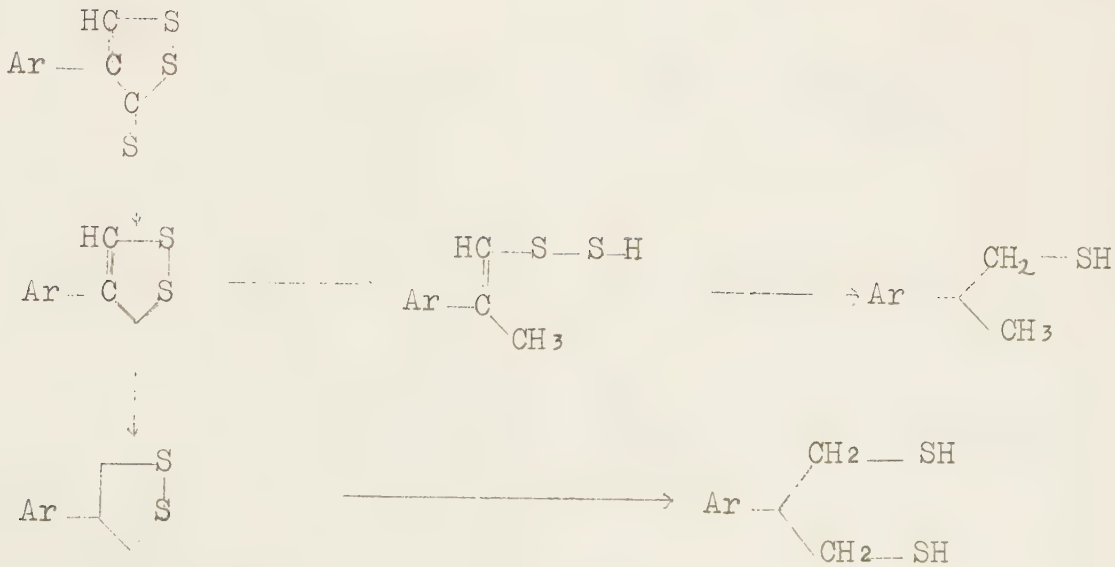
L'interprétation précédente, bien qu'hypothétique est assez satisfaisante puisque nous avons identifié tous les produits de dégradation prévus sauf le phényl-2 dimercapto-1,3 propane.

Tableau 2.4

Aryl-5 dithiole-thione



Aryl-4 dithiole-thione



PARTIE EXPERIMENTALE

2.1 E - Hydrogénation de la paraméthoxyphényl-5 dithiole-1,2 thione-3

La paraméthoxyphényl-5 dithiole-1,2 thione-3 utilisée dans cette réaction a été préparée d'après N.Lozac'h (51).

On introduit dans l'autoclave 40 g de paraméthoxyphényl-5 dithiole-1,2 thione-3, 1,5 g d'heptasulfure de rhénium, 250 cm³ de cyclohexane, puis de l'hydrogène à une pression de 90 kg/cm². On chauffe pendant 4 heures à 180-200°C.

Après refroidissement, on filtre le catalyseur, la solution obtenue est parfaitement incolore. On distille le cyclohexane puis rectifie le résidu, ce qui permet d'isoler deux fractions :

a) une fraction distillant à 210-211°C à la pression ordinaire n_D^{23} = 1,5040 (7,5 g). Cette fraction ne contient pas de soufre. On l'a identifiée au paraméthoxypropylbenzène préparé par hydrogénation de l'anéthole. Rendement de l'hydrogénation catalytique de la dithiole-thione en produit de désulfuration totale 30 % .

b) une fraction distillant à 173°C sous 26 mm n_D^{21} = 1,5530 (9 g), qui a pu être identifiée au paraméthoxyphényl-3 propane-thiol-1 préparé par une autre méthode. Rendement de la désulfuration partielle 30 % .

Le résidu se solidifie partiellement. On obtient des cristaux, qui après cristallisation dans le benzène fondent à 218-219°C. Ils n'ont pas été étudiés.

Paraméthoxypropylbenzène

On hydrogène pendant quatre heures à 180-200°C 40 g d'anéthole dissous dans 250 cm³ de cyclohexane. Pression de remplissage 90 kg/cm², catalyseur utilisé 1,5 g.

Après filtration du catalyseur on obtient 38,5 g (95 %) de paraméthoxypropylbenzène passant à 210-211°C n_D^{23} = 1,5038

Analyse : $C_{10}H_{14}O$

Calculé :	C %	79,95	H %	9,39
Trouvé :		79,90		9,48

Thiolacétate de paraméthoxyphényl-3 propyle

Dans un ballon de 50 cm3 à deux cols muni d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à réflux, on introduit 13 g d'acide thiolacétique et quelques milligrammes de peroxyde de benzoyle. On ajoute lentement 6,4 g d'estragole. Il n'y a pas d'élévation sensible de température. On chauffe au bain marie pendant deux heures en ajoutant de temps en temps quelques cristaux de peroxyde de benzoyle.

Après refroidissement, on reprend par l'éther, extrait l'acide thiolacétique en excès au bicarbonate. La solution éthérée de thiolacétate est enfin lavée à l'eau et séchée. Par distillation, on obtient 6,6 g (72 %) de thiolacétate de paraméthoxyphényl-3 propyle bouillant à 112°/0,1 mm n_D^{21} = 1,5462.

Paraméthoxyphényl-3 propanethiol-1

Le thiolacétate précédent est hydrolysé par chauffage au bain marie pendant deux heures en présence d'une solution aqueuse de potasse. Après acidification par l'acide chlorhydrique, on extrait à l'éther. La solution éthérée traitée selon le mode habituel permet d'isoler par distillation le paraméthoxyphényl-3 propanethiol-1. Eb_{26} = 173°C. n_D^{21} = 1,5485. Ce mercaptan est identique au composé (b) obtenu par hydrogénation de la paraméthoxyphényl-5 dithiole-1,2 thione-3.

Dinitro-2,4(paraméthoxyphényl-3' propylthio)-benzène

Ce composé a été obtenu en partant du paraméthoxyphényl-3 propanethiol-1 ou du mercaptan obtenu par hydrogénation de la paraméthoxyphényl-5 dithiole-1,2 thione-3.

On prépare une solution de 100 mg de mercaptan dans 10 cm3 environ d'alcool éthylique distillé. On lui ajoute 2 cm3 de soude N/10 puis 1 g de dinitro-2,4 chlorobenzène dissous dans 5 cm3 d'alcool éthylique. La réaction est immédiate et le thioéther précipite. On le filtre et le cristallise dans l'alcool éthylique jusqu'à point de fusion constant. F.78-79°C.

Analyse : $C_{16}H_{16}N_2O_5S$.

Calculé :	C%	55,17	H%	4,63
Trouvé :		55,04		4,87
		54,94		4,85

(Dinitro-2,4 phényl)-(paraméthoxyphényl-3'propyl)-sulfone

On oxyde le sulfure précédent par le permanganate à 3 % selon (52). On utilise un excès de permanganate (50 %). Après décoloration par le bisulfite on précipité par l'eau la sulfone formée. Elle est filtrée puis cristallisée dans l'alcool éthylique.

Analyse : $C_{16}H_{16}N_2O_7S$ - Cristaux blancs, F.115-116°C

Calculé :	C %	50,53	H%	4,24
Trouvé :		50,30		4,48
		50,46		4,49

2.2 E - Hydrogénation de la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3

La péhnyl-5 dithiole-1,2 thione-3 utilisée pour cette réduction a été préparée à partir de l'acétophénone d'après les indications de A.Thuillier (53). Ce composé avait déjà été décrit par divers chercheurs (54)(47).

On réduit à 210-220° Cpendant quatre heures 44 g de phényl-5 dithiole-1,2 thione-3. On utilise 100 cm³ de benzène comme solvant et 1,5 g d'heptasulfure de rhénium. La pression de remplissage de l'autoclave est à froid de 90 kg/cm² d'hydrogène.

A la fin de la réaction on obtient une solution homogène parfaitement claire qui est rectifiée.

Nous avons étudié deux fractions :

a) une fraction distille à 47-48°C/12 mm (8 g) n_D^{21} = 1,4968 Après rectification à la pression ordinaire (Eb.158-159°C), son indice est n_D^{21} = 1,4940. Nous avons pu vérifier son identité avec un échantillon de propylbenzène. Eb_{760} = 159°C $n_D^{8,3}$ = 1,4979 (55). Rendement de la réaction en produit de désulfuration totale 30% .

b) une seconde fraction distille à 111-112°/12 mm Hg (14-15 g) n_D^{21} = 1,5498. Nous avons comparé cette fraction à un échantillon authentique de phényl-3 propanethiol-1.

Phényl-3 propanethiol-1

Ce composé est déjà décrit par von Braun (48). Nous l'avons obtenu par action du soufre et de l'hydrogène sur l'aldéhyde phényl-3 propylique. (Voir chapitre III).

Dinitro-2,4(phényl-3' propylthio)-benzène

Ce sulfure a été obtenu soit à partir du mercaptan provenant de la réduction de la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3, soit à partir du phényl-3 propanethiol-1 utilisé comme référence. Le mode opératoire est identique à celui qui a été utilisé pour la préparation du dinitro-2,4(paraméthoxyphényl-3' propylthio)-benzène. Par cristallisation dans l'alcool éthylique, il se présente sous forme d'aiguilles jaune-clair. F.98-99°C.

Analyse : $C_{15}H_{14}N_2O_4S$

Calculé :	N%	8,80
Trouvé :		8,93
		8,92

(Dinitro-2,4)-(phényl-3' propyl)-sulfone

En oxydant le sulfure précédent par le permanganate de potassium à 3% dans des conditions identiques à celles qui ont été utilisées pour oxyder le dinitro-2,4(paraméthoxyphényl-3' propylthio)-benzène, on obtient des cristaux blancs fondant à 100-101°C après cristallisation dans l'alcool éthylique.

Analyse : $C_{15}H_{14}N_2O_6S$

Calculé :	S%	9,14
Trouvé :		9,01

2.3 E - Hydrogénation de la phényl-4 dithiole-1,2 thione-3

On hydrogène pendant quatre heures à 190-200°C 30 g de phényl-4 dithiole-1,2 thione-3. On utilise 1,5 g d'heptasulfure de rhénium et 250 cm³ de cyclohexane comme solvant. La pression initiale de remplissage de l'autoclave est de 90 kg/cm². Après filtration du catalyseur, on obtient une solution incolore à partir de laquelle on isole (11 g) (50%) de phényl-2 propanethiol-1. Eb_{13} = 102-103°C n_D^{22} = 1,5550.

Analyse : $C_9H_{12}S$

Calculé :	C%	70,99	H%	7,95
Trouvé :		70,52		7,78
		70,89		7,45

Le résidu n'a pas été étudié. On n'obtient pas de cumène.

Essai de préparation du phényl-2 propanethiol-1 par action du soufre et de l'hydrogène sur le cumène

On chauffe pendant 4 heures à l'autoclave en présence d'hydrogène 100 g de cumène, 50 g de soufre et 1,5 g d'heptasulfure de rhénium à une température de 180-200°C(pression de remplissage à froid 110 kg/cm2 d'hydrogène).

Après refroidissement et filtration du catalyseur, on distille le liquide incolore obtenu. Le cumène est intégralement récupéré.

Essai de préparation du phényl-2 propanethiol-1 par action du soufre et de l'hydrogène sur le phényl-2 propène

On chauffe pendant quatre heures à l'autoclave 60 g de phényl-2 propène, 30 g de soufre et 1 g de catalyseur en présence d'hydrogène (pression de remplissage 100 kg/cm2 d'hydrogène à froid).

Après filtration du catalyseur, on obtient par distillation 55 g de cumène Eb_{760} = 150-151°C n_D^{19} = 1,4920.

Le résidu (5 g environ) distille au-dessus de 160°/13 mm et n'a pas été étudié.

Essai de réduction du phényl-2 propanethiol-1

On hydrogène pendant quatre heures à 190-200°Cune solution de 10 g de phényl-2 propanethiol-1 dans 50 cm3 de cyclohexane en présence de 1 g d'heptasulfure de rhénium. (Pression de remplissage à froid 90 kg/cm2). Après filtration du catalyseur, on rectifie la solution obtenue. Le mercaptan est intégralement récupéré.

Thiolacétate de phényl-2 propyle

Dans un ballon de 100 cm3 à deux cols, muni d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant, on introduit 25 g d'acide thiolacétique (56) et quelques milligrammes de peroxyde de benzoyle. On ajoute lentement 20 g de phényl-2 propène. Il n'y a pas d'élévation de température. On chauffe alors au bain marie pendant deux heures en ajoutant de temps en temps quelques cristaux de peroxyde de benzoyle.

Après refroidissement on élimine l'excès d'acide thiolacétique par une solution de bicarbonate de sodium, et on extrait à l'éther. Après lavage à l'eau et séchage, la phase éthérée est distillée. On obtient 24 g (75%) de thiolacétate de phényl-2 propyle, Eb_4 = 105°C n_D^{20} = 1,5429 (49).

Phényl-2 propanethiol-1

Par hydrolyse alcaline du thiolacétate de phényl-2 propyle on obtient le mercaptan correspondant. On le purifie par distillation Eb 101-102°C/12mm n_D^{24} = 1,5492. Ce produit a déjà été décrit par (49) qui indique Eb_1 = 74°C n_D^{20} = 1,5510.

(Dinitro-2,4) (phényl-2' propylthio)-benzène.

Ce sulfure est préparé en faisant agir une solution alcaline de mercaptan sur le dinitro-2,4 chlorobenzène (52). Nous avons obtenu ce produit en partant du mercaptan obtenu par réduction de la phényl-4 dithiole-1,2 thione-3, ou du mercaptan préparé à partir du phényl-2 propène.

Après cristallisation dans l'alcool, on obtient des cristaux jaune clair fondant à 71-72°C (point de fusion pris en capillaire).

Analyse : $C_{15}H_{14}N_2O_4S$

Calculé :	C %	56,59	H %	4,44
Trouvé :		56,32		4,30

(Phényl-2' propyl)-(dinitro-2,4 phényl)-sulfone

Par oxydation permanganique du sulfure précédent selon (7) on obtient après cristallisation dans l'alcool des cristaux blancs fondant à 117-128°C (avec décomposition).

Analyse : $C_{15}H_{14}N_2O_6S$

Calculé :	C %	51,41	H %	4,03
Trouvé :		51,43		4,19
		51,51		4,02

CHAPITRE III

3.0 - Action simultanée de l'hydrogène et du soufre sur quelques composés organiques

Les expériences décrites dans les chapitres précédents confirment la résistance de l'heptasulfure de rhénium à l'empoisonnement par le soufre et montrent qu'il catalyse bien l'hydrogénation sous pression des composés organiques sulfurés. Nous avons également étudié son emploi comme catalyseur dans des réactions où l'on fait agir simultanément l'hydrogène et le soufre sur des composés organiques divers, en particulier sur des composés carbonylés, et qui conduisent à des mercaptans.

Farlow, Lazier et Signaigo (57) ont montré qu'en faisant agir de l'hydrogène et du soufre sur des cétones, des aldéhydes, des nitriles, on obtient, généralement avec un bon rendement, des mercaptans. Cette réaction est catalysée par des sulfures métalliques, en particulier par un polysulfure de cobalt précipité de composition CoS_3.

En employant comme catalyseur de l'heptasulfure de rhénium nous avons obtenu des résultats comparables à ceux de Farlow et de ses Collaborateurs et nous pensons que l'heptasulfure de rhénium est préférable au polysulfure de cobalt en raison de sa stabilité.

Farlow, Lazier et Signaigo signalent en effet que leur catalyseur s'oxyde à l'air lorsqu'il est sec avec formation d'anhydride sulfureux. Il manifeste une "stabilité raisonnable" lorsqu'il est humide, et il est possible de le conserver sous forme de pâte dans l'eau ou d'autres liquides.

Nous avons au contraire signalé déjà la remarquable stabilité de l'heptasulfure de rhénium, qui peut être conservé à l'air pendant plusieurs mois sans modification sensible de ses propriétés catalytiques.

Les expériences que nous avons effectuées dans ce domaine ne sont pas systématiques. Elles constituent plutôt des sondages assez dispersés et semblent indiquer que l'action catalytique de l'heptasulfure de rhénium permettra d'obtenir facilement des composés organiques sulfurés, mercaptans ou composés hétérocycliques, par action simultanée de l'hydrogène et du soufre sur des composés non sulfurés.

Nous classerons nos essais en trois groupes :

3.1 Action simultanée de l'hydrogène et du soufre sur des cétones et des aldéhydes : préparation de mercaptans.

3.2 Action simultanée de l'hydrogène et du soufre sur des composés dicarbonylés-1,4 : préparation de composés hétérocycliques.

3.3 Essais divers.

3.1 - Action sumultanée de l'hydrogène et du soufre sur des cétones et des aldéhydes.

3.11 - Réaction sur des cétones.

La transformation de cétones en mercaptans correspond à la réaction schématique suivante (57)

$$S + H_2 \xrightarrow{Re_2S_7} SH_2$$

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C{=}O + SH_2 + H_2 \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}SH + OH_2$$

Nous avons étudié quatre cétones : la cyclohexanone, la méthyl-2 cyclohexanone, l'acétophénone et la diphénylcétone.

3.111 - Réaction sur la cyclohexanone et la méthyl-2 cyclohexanone

La cyclohexanone conduit au cyclohexane-thiol avec un rendement de 70 % . Ce composé a déjà été décrit (58). La méthyl-2 cyclohexanone conduit avec un rendement de 95 % au méthyl-2 cyclohexanethiol déjà préparé par Sabatier et Maihle(59).

Le mercaptan est isolé du mélange réactionnel par addition d'une solution de chlorure mercurique dans l'acétone. Il précipite probablement sous forme de chloromercurimercaptide qui traité par l'acide chlorhydrique redonne le mercaptan du départ.

Nous avons condensé le cyclohexane-thiol et le méthyl-2 cyclohexane-thiol sur le dinitro-2,4 chlorobenzène et obtenu des sulfures bien cristallisés. Par oxydation de ces derniers on obtient les sulfones correspondantes.

3.112 - Réaction sur l'acétophénone et la diphénylcétone

La préparation de mercaptan par la réaction étudiée semble échouer, ou donne de mauvais rendements, lorsque la fonction thiol attendue est en position benzylique. Il est probable que la liaison C-S est alors facilement hydrogénolysable.

L'acétophénone nous a conduits à un mélange d'éthylbenzène (80 %) et de phényl-1 éthane-thiol-1 (16-17 %).(57) (58).

La diphénylcétone nous a donné du diphénylméthane avec un rendement de 90 %.

3.12 - Réaction sur des aldéhydes

Farlow, Lazier et Signaigo (57) signalent que l'action simultanée du soufre et de l'hydrogène sur des aldéhydes est plus compliquée que sur des cétones.

La formation de mercaptan peut être concurrencée par des réactions secondaires en particulier par la formation de sulfure.

$$RCHO + RCH_2\text{-}SH + H_2 \xrightarrow{(Re_2S_7)} RCH_2\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}R + OH_2 \quad (60)$$

On diminue l'importance de cette réaction secondaire en utilisant un excès de soufre.

Nous avons étudié la réaction simultanée de l'hydrogène et du soufre sur l'aldéhyde heptylique, et l'aldéhyde phényl-3 propylique.

3.121 - Réaction sur l'aldéhyde heptylique

On obtient avec un rendement de 40 % l'heptane-thiol-1 Eb = 67°C/15 mm n_D^{24} = 1,4480. Ce composé est déjà décrit(57). Nous avons préparé les dérivés cristallisés habituels : dinitro-2,4 (heptylthio)-benzène F.79-80°C et (dinitro-2,4)-heptyl-sulfone F.101°C.

3.122 - Réaction sur l'aldéhyde phényl-3 propylique

On obtient avec un rendement de 30 % le phényl-3 propane-thiol-1 Eb = 110-111°C/12 mm; n_D^{20} = 1,5438. Ce composé est déjà décrit (61). Nous l'avons utilisé pour identifier le phényl-3 propane-thiol-1 provenant de la réduction de la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3. Par action du dinitro-2,4 chlorobenzène, il donne un sulfure cristallisé F.98-99°C, oxydable en sulfone F.100-101°C.

3.2 - Action simultanée de l'hydrogène et du soufre sur des composés dicarbonylés-1,4

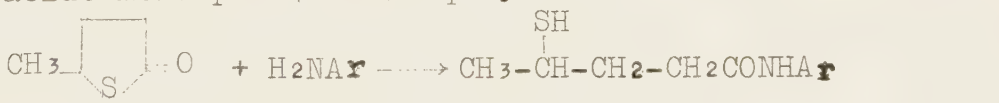
En traitant l'acide lévulique par l'hydrogène et le soufre, Farlow et ses collaborateurs (57) ont obtenu, avec un rendement de 94 % , la méthyl-5 thiolanone-2. L'hexane-dione-2,5 leur a permis de préparer le diméthyl-2,5 thiolane (rendement 45 %).

Nous avons utilisé l'heptasulfure de rhénium pour étudier la même réaction sur deux composés dicarbonylés-1,4 : l'acide lévulique et l'acide o-phtalique.

3.21 - Réaction sur l'acide lévulique

L'acide lévulique conduit à la méthyl-5 thiolanone-2 avec un rendement de 90 % . Nous avons pu réduire cette thiolactone par l'hydrogène en présence du même catalyseur et obtenir ainsi le méthyl-2 thiolane (rendement 85 %). Ce mode de préparation du méthyl-2 thiolane est préférable à celui qui a été décrit au chapitre I.

Nous avons enfin condensé la méthyl-5 thiolanone-2 sur quelques amines aromatiques. On obtient des amides substituées de l'acide mercapto-4 valérique.



Les composés suivants ont été préparés :

par action de l'aniline : Ar = $-C_6H_5$ F.= 95-96°C
par action de l'o-toluidine: Ar = $-C_6H_4CH_3$(o) F.= 68-69°C
par action de la p-toluidine: Ar = $-C_6H_4CH_3$(p) F.= 59-60°C
par action de la p-anisidine: Ar = $-C_6H_4OCH_3$(p) F.= 67-68°C

3.22 - Réaction sur l'acide o-phtalique

L'action simultanée du soufre et de l'hydrogène sur l'acide o-phtalique conduit selon les conditions expérimentales à la benzo -3,4 thiolène-3 one-2 F.57°C, ou au benzo-3,4 thiolène-3 Eb.110-11°C/15 mm. L'un et l'autre sont déjà connus (62)(63).

Le benzo-3,4 thiolène-3 a de plus été caractérisé par sa transformation en iodométhylate (sublimé à 175°C) (64). Par oxydation permanganique il conduit à la benzo-2,3 butène-2 ylène sulfone (F.150-152°C)(65).

Par hydrogénation de la benzo-3,4 thiolène-3 one-2 nous avons enfin obtenu l'o-xylène (rendement 80 %).

3.3 - Essais divers

3.31 - Réaction sur le cyclohexanol

Traité par l'hydrogène et le soufre à 260-280°C le cyclohexanol donne le cyclohexane-thiol avec un rendement de 50 % . Ce mercaptan est identique à celui que nous avons obtenu à partir de la cyclohexanone.

3.32 - Réaction sur le cyanure de benzyle

Elle conduit au phényl-2 éthane-thiol-1, Eb.= 105-106°C/23mm composé déjà décrit (57)(66). Nous l'avons transformé en dinitro-2,4 (phényl-2'-éthylthio)-benzène. F. 87-88°C, oxydable en sulfone F.132-133°C.

3.33 - Réaction sur l'acide salicylique

Par action du soufre et de l'hydrogène, l'acide salicylique est réduit en o-crésol Eb_{15} = 65°C n_D^{20} = 1,5468, identifié par son spectre infra-rouge, ainsi que par la préparation du (méthyl-2' phénoxy)-dinitro-2,4 benzène. F. 90°C, déjà décrit(67)

3.34 - Réaction sur l'acide nonène-2 oique

Cet essai a été tenté en vue d'obtenir le dimercapto-1,3 nonane. Nous avons obtenu,avec un rendement de 80 % , un composé liquide Eb = 91-92°C/13 mm ayant approximativement la composition d'un nonane-thiol. C'est le nonane-thiol-1 ou le nonane-thiol-3. La seconde formule nous parait plus vraisemblable mais nous ne l'avons pas démontrée. Le sulfure préparé par condensation sur le dinitro-2,4 chlorobenzène(F.83-84°C)et la sulfone obtenue par oxydation(F.89°C)confirment la formule brute du produit du départ : $C_6H_{20}S$.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les réactions sont réalisées dans un autoclave de 1 litre.

L'hydrogène nécessaire est en général introduit en plusieurs fois, chaque remplissage étant effectué à la température du laboratoire.

A la sortie de l'autoclave, le mélange réactionnel est dilué par de l'éther et filtré. La phase éthérée est décantée, puis séchée sur sulfate de sodium.

3.111 E - Réaction sur la cyclohexanone et la méthyl-2 cyclohexanone

Cyclohexanone - On utilise 60 g de cyclohexanone, 45 g de soufre, 1,5 g de catalyseur,

On introduit de l'hydrogène dans l'autoclave à une pression de 60 kg/cm2 puis on chauffe pendant quatre heures à 180-190°C.

Après refroidissement on recharge l'autoclave à 60 kg/cm2. On chauffe à 180-190°C pendant quatre heures.

Après filtration du catalyseur, on traite la solution incolore obtenue par une solution de chlorure mercurique dans l'acétone.

Un précipité blanc se forme immédiatement. Il est filtré puis décomposé par de l'acide chlorhydrique 5 N. Le cyclohexane-thiol est extrait à l'éther puis distillé. Il passe à 158-159°C à la pression ordinaire n_D^{26} = 1,4878. Le rendement est de 70 % .

Analyse : $C_6H_{12}S$

Calculé :	C %	62,04	H % 10,41
Trouvé :		61,78	10,59

Dinitro-2,4 cyclohexylthio-benzène - cristaux jaunes(alcool éthylique) F.147-148°C.

Analyse : $C_{12}H_{14}N_2O_4S$

Calculé :	C %	51,06	H % 5,00
Trouvé :		50,74	5,11

Cyclohexyl-(dinitro-2,4 phényl)-sulfone - cristaux blancs (alcool éthylique) F.172°C

Analyse : $C_{12}H_{14}N_2O_6S$

Calculé :	C %	45,86	H %	4,49
Trouvé :		45,68		4,55

Méthyl-2 cyclohexanone - Le mode opératoire est le même que pour la cyclohexanone.(Pression de remplissage à froid 110 kg/cm2). Le méthyl-2 cyclohexane-thiol distille à 161°C n_D^{20} = 1,4853 (Rendement 95 %).

Dinitro-2,4 (méthyl-2' cyclohexylthio)-benzène - Cristaux jaunes (alcool éthylique) F.128-129°C.

Analyse : $C_{13}H_{16}N_2O_4S$

Calculé :	C %	52,70	H %	5,44
Trouvé :		52,72		5,57

(Méthyl-2' cyclohexyl)-(dinitro-2,4 phényl)-sulfone - cristaux blancs (alcool éthylique) F.131-132°C.

Analyse : $C_{13}H_{16}N_2O_6S$

Calculé :	C	47,26	H	4,88
Trouvé :		47,57		5,17

3.112 E - Réaction sur l'acétophénone

On part de 60 g d'acétophénone, 45 g de soufre et 1 g de catalyseur. La pression d'hydrogène à froid est de 60 kg/cm2. On chauffe pendant deux heures à 190-210°C. Après filtration du catalyseur on sépare par rectification deux fractions. La première (43 g) distille à 134-136°C; on l'identifie facilement à l'éthylbenzène Eb 136°C n_D^{17} = 1,4983 (rendement 80-82 %).
La seconde (10,5 g) passe à 162-163°C. Rectifiée sous vide elle distille à 87-88°C/15 mm. Il s'agit du phényl-1 éthane-thiol-1 composé déjà décrit (57)(68).

Dinitro-2,4 (phényl-1' éthylthio)-benzène - cristaux jaunes (alcool éthylique) F.94,5°C.

Analyse : $C_{14}H_{12}N_2O_4S$

Calculé :	C	55,26	H %	3,98	N	9,21
Trouvé :		55,41		4,05		9,12

(Phényl-1' éthyl)-(dinitro-2,4 phényl)-sulfone - cristaux blancs (alcool éthylique) F.134°C.

Analyse : $C_{14}H_{12}N_2O_6S$

Calculé :	C %	50,00	H %	3,60	N % 8,33
Trouvé :		49,95		3,56	8,03

Réaction sur la diphénylcétone

On part de 100 g de diphénylcétone, 75 g de soufre, 2 g de catalyseur. La pression d'hydrogène à froid est de 100 kg/cm2. On chauffe pendant quatre heures à 180-210°C. Après refroidissement, on recharge l'autoclave à 60 kg/cm2, puis on chauffe à 180-210°C pendant deux heures. Par rectification sous vide on obtient 83 g de produit passant à 150-152°C/27 mm et se solidifiant au réfrigérateur. On caractérise facilement le diphénylméthane (rendement 90 %). Le résidu fortement coloré en bleu n'a pas pu être fractionné en produits définis.

3.121 E - Réaction sur l'aldéhyde heptylique

On chauffe en présence d'hydrogène pendant deux heures à 180-200°C, 50 g d'aldéhyde heptylique, 30 g de soufre, 1,5 g de catalyseur et 20 g d'acide acétique. Après refroidissement on introduit de l'hydrogène à 50 kg/cm2 et chauffe pendant deux heures à 180-200°C. Par distillation du mélange réactionnel on obtient 23 g d'heptane-thiol-1Eb 67°/15 mm n_D^{24} = 1,4480 (rendement 40).

Dinitro-2,4 heptylthio-benzène - cristaux jaunes (alcool éthylique) F.79-80°C.

Analyse : $C_{13}H_{18}N_2O_4S$

Calculé :	C %	52,34	H %	6,08	N % 9,39
Trouvé :		52,25		6,05	9,23

Heptyl-(dinitro-2,4 phényl)-sulfone - cristaux blancs (alcool éthylique) F.101°C

Analyse : $C_{13}H_{18}N_2O_6S$

Calculé :	C	47,27	H %	5,49	N 8,48
Trouvé :		47,53		5,53	8,47

3.122 E - Aldéhyde phényl-3 propylique

On chauffe pendant quatre heures à 180-200°C, 90 g d'aldéhyde, 50 g de soufre, 1,5 g d'heptasulfure de rhénium et 40 g de benzène en présence d'hydrogène,(pression de remplissage 120 kg/cm2).

On isole par distillation 16 g (30 %) de phényl-3 propane-thiol-1 Eb.110-111°C/12 mm n_D^{20} = 1,5438.

Dinitro-2,4 (phényl-3' propylthio)-benzène - cristaux jaunes (alcool éthylique) F.98-99°C.

Analyse : $C_{15}H_{14}N_2O_4S$

Calculé : N % 8,80

Trouvé : 8,92

(Dinitro-2,4 phényl)-(phényl-3' propyl)-sulfone - cristaux blancs (alcool éthylique) F.100-101°C.

Analyse : $C_{15}H_{14}N_2O_6S$

Calculé : S % 9,14

Trouvé : 9,01

3.21 - Réaction sur l'acide lévulique

On introduit dans l'autoclave 100 g d'acide lévulique, 60 g de soufre, 1,5 g d'heptasulfure de rhénium et 35 cm3 de benzène. Après avoir chargé d'hydrogène à 120 kg/cm2 on chauffe pendant deux heures à 180-200°C.

Par distillation du produit de la réaction on obtient 90 g de méthyl-5 thiolanone-2 passant à 95°C/23 mm n_D^{22} = 1,5078.

Si l'on prolonge la durée du chauffage, on obtient une petite quantité (5 % environ) de méthyl-2 thiolane.

3.211 E - Hydrogénation de la méthyl-5 thiolanone-2

On chauffe pendant une heure 50 g de méthyl-5 thiolanone-2 et 1 g de catalyseur en présence d'hydrogène (pression initiale 130 kg/cm2 à froid). Par distillation on obtient 36 g (85%) de méthyl-2 thiolane, identique à un échantillon obtenu par hydrogénation du méthyl-2 thiophène.

Un essai de transformation directe de 100 g d'acide lévulique en méthyl-2 thiolane par traitement par le soufre et l'hydrogène, en présence de catalyseur, puis, après purge de l'autoclave (pour éliminer l'hydrogène sulfuré) par l'hydrogène seul, a donné des résultats décevants. Le rendement en méthyl-2 thiolane n'est que de 30 % . Nous pensons que l'eau formée est responsable de cet échec. Tant que la vapeur reste non saturante à la température de la réaction, elle doit être assez peu gênante. Lorsque une phase liquide apparaît, l'émulsion qui se forme dans l'autoclave doit nuire à la bonne marche de la réaction catalytique.

3.212 E - Action des amines aromatiques sur la méthyl-5 thiolanone-2

On porte à l'ébullition pendant 10 minutes environ un mélange de méthyl-5 thiolanone-2 (5 g) et d'amine (10 g environ) Après refroidissement on verse dans une solution diluée d'acide chlorhydrique. On agite pour bien extraire l'amine en excès. L'amide substituée de l'acide mercapto-4 valérique se solidifie rapidement. On la cristallise dans un mélange benzène-éther de pétrole 1/9.

Les dérivés suivants ont été préparés :

Anilide de l'acide mercapto-4 valérique - F.95-96°C

Analyse : $C_{11}H_{15}NOS$			
Calculé : C % 63,08	H % 7,23	N % 6,69	
Trouvé : 63,36	7,25	6,43	

o-toluidide de l'acide mercapto-4 valérique - F.68-69°C

Analyse : $C_{12}H_{17}NOS$			
Calculé : C % 64,55	H % 7,68	N % 6,27	
Trouvé : 64,28	7,79	6,24	

p-toluidide de l'acide mercapto-4 valérique - F.59-60°C

Analyse : $C_{12}H_{17}NOS$			
Calculé : C 64,55	H 7,68	N % 6,27	
Trouvé : 64,61	7,87	6,44	

Anisidide de l'acide mercapto-4 valérique - F.67-68°C

Analyse : $C_{12}H_{17}NO_2S$

Calculé :	C %	60,24	H %	7,16	N % 5,85
Trouvé :		60,00		7,14	6,17

3.22 E - Réaction sur l'acide o-phtalique

Premier essai - On part de 50 g d'acide o-phtalique, 55 g de soufre, 1,5 g de catalyseur et 100 cm³ de benzène. On chauffe à 180-200°C pendant quatre heures en présence d'hydrogène. La pression de remplissage à froid est de 90 kg/cm².

Après séparation du catalyseur, on élimine le benzène par distillation. Le résidu se solidifie. Par cristallisation dans l'éther de pétrole on obtient 41 g de benzo-3,4 thiolène-3 one-2. F.57°C (rendement 90 %).

Analyse : C_8H_6OS

Calculé : S % 21,31

Trouvé : 21,36

Deuxième essai - On part de 50 g d'acide o-phtalique, 55 g de soufre, 1,5 g de catalyseur et 100 cm³ de benzène. On chauffe en présence d'hydrogène pendant deux heures à 200-220°C (pression initiale à froid 35 kg/cm²). On procède à deux cycles supplémentaires : remplissage de l'autoclave avec de l'hydrogène à 35 kg/cm² puis chauffage pendant deux heures à 200-220°C. Après filtration du catalyseur on isole par distillation deux fractions :

a) la première (25 g) distille à 110-111°C/15 mm. On l'identifie comme du benzo-3,4 thiolène-3 par formation de l'iodométhylate correspondant, qui se sublime à 175°C (64) et par son oxydation en benzo-2,3 butène-2 ylène sulfone d'après (65) F.150-152°C. Rendement de la réduction en benzo-3,4 thiolène-3 : 62,5 % .

b) la seconde (6 g) passe à 160-170°C/15 mm puis se solidifie. Après cristallisation dans l'éther de pétrole, on identifie la benzo-3,4 thiolène-3 one-2 F.57°C (rendement 13 %).

Hydrogénation de la benzo-3,4 thiolène-3 one-2

On hydrogène 8 g de benzo-3,4 thiolène-3 one-2 en solution dans 50 cm³ de benzène. On utilise 1 g de catalyseur, et chauffe pendant deux heures à 250-270°C. (Pression initiale 40 kg/cm²).

Par distillation sous vide on obtient 4,5 g de liquide Eb 40°/14 mm n_D^{21} = 1,5040. Ce produit se révèle identique à un échantillon d'o-xylène (rendement 80%).

3.3 E - Essais divers

3.31 E - Réaction sur le cyclohexanol

On chauffe à 260-280°C pendant quatre heures 50 g de cyclohexanol, 35 g de soufre et 1,5 g de catalyseur en présence d'hydrogène (pression de remplissage 90 kg/cm²).

Après filtration du catalyseur, on extrait le mercaptan formé par la soude. La solution sodique est acidifiée puis extraite à l'éther. On obtient, par distillation de la phase éthérée 29 g (50%) de cyclohexane-thiol Eb 158-159°C, identique au produit obtenu à partir de la cyclohexanone.

3.32 E - Réaction sur le cyanure de benzyle

On traite par l'hydrogène à 180-200°C pendant trois heures 50 g de cyanure de benzyle, 30 g de soufre, 1,5 g de catalyseur, (pression de remplissage 140 kg/cm²). Après refroidissement, on recharge l'autoclave à 120 kg/cm² et chauffe de nouveau à 180-200°C pendant deux heures.

Par distillation du mélange réactionnel, on obtient 22 g (40%) de phényl-2 éthane-thiol-1 Eb.105-106°C/23 mm.

Dinitro-2,4 (phényl-2' éthylthio)-benzène - cristaux jaunes (alcool éthylique) F.87-88°C

Analyse : $C_{14}H_{12}N_2O_4S$

Calculé : N % 9,21

Trouvé : 9,60

(Dinitro-2,4 phényl)-(phényl-2' éthyl)-sulfone - cristaux blancs (alcool éthylique) F.132-133°C

Analyse : $C_{14}H_{12}N_2O_6S$

Calculé : N% 8,33

Trouvé : 8,41

3.33 E - Réaction sur l'acide salicylique

On traite par l'hydrogène à 260-280°C pendant quatre heures, 100 g d'acide salicylique, 70 g de soufre, 2 g de catalyseur et 100 cm3 de benzène (pression initiale 110 kg/cm2).

Après refroidissement, on recharge l'autoclave à 110 kg/cm2 puis on chauffe à 260-280°C pendant deux heures.

Par distillation on isole 60 g d'o-crésol, Eb 63°C/5 mm, n_D^{20} = 1,5468 (rendement 77%). Ce phénol a été identifié par comparaison avec un échantillon authentique ainsi que par la préparation du (méthyl-2' phénoxy)-dinitro-2,4 benzène, F.90°C, (67) obtenu en le condensant sur le dinitro-2,4 chlorobenzène en milieu alcalin.

3,34 E - Réaction sur l'acide nonène-2 oique

On chauffe pendant deux heures à 250-270°C, 32 g d'acide nonène-2 oique, 30 g de soufre et 1,5 g de catalyseur en présence d'hydrogène (pression initiale 50 kg/cm2). On obtient 26,5 g de produit bouillant à 91-92°C/13 mm; n_D^{20} = 1,4569.

L'analyse correspond à peu près à un nonane-thiol $C_9H_{20}S$

Analyse : $C_9H_{20}S$					
Calculé :	C %	67,45	H %	12,58	
Trouvé :		68,16		12,72	

Produit de condensation sur le dinitro-2,4 chlorobenzène cristaux jaunes (alcool éthylique) F.83-84°C.

Analyse : $C_{15}H_{22}N_2O_4S$						
Calculé :	C %	55,20	H %	6,80	N %	8,58
Trouvé :		55,33		6,85		8,27

Sulfone d'oxydation du composé précédent - cristaux blancs (alcool éthylique) F.89°C.

Analyse : $C_{15}H_{22}N_2O_6S$						
Calculé :	C %	50,27	H %	6,19	N %	7,82
Trouvé :		50,37		6,31		7,73

Conclusion

Le travail qui vient d'être exposé nous a permis de préciser quelques propriétés catalytiques de l'heptasulfure de rhénium.

En l'utilisant comme catalyseur d'hydrogénation en série thiophénique, nous avons pu réduire le thiophène en thiolane, le méthyl-2 thiophène en méthyl-2 thiolane et le nitro-2 thiophène en amino-2 thiophène (obtenu sous forme de dérivé N-acétylé).

L'hydrogénation catalytique des dithiole-1,2 thiones-3 s'accompagne d'une désulfuration. Dans les trois exemples étudiés, les produits de désulfuration obtenus confirment la structure du produit de départ. La dégradation des dithiole-1,2 thiones-3 par hydrogénation catalytique, plus douce que les méthodes d'oxydation, présente l'avantage de respecter le squelette carboné. Elle peut présenter un intérêt pour déterminer des structures dans cette série.

L'heptasulfure de rhénium permet également d'obtenir facilement des mercaptans par action du soufre et de l'hydrogène sur des cétones, des aldéhydes, des nitriles. La même réaction, réalisée sur des composés dicarbonylés-1,4 conduit avec un bon rendement à des dérivés hétérocycliques sulfurés.

Nous pensons que ce catalyseur sera précieux pour l'étude des dérivés organiques sulfurés. Son utilisation est légèrement compliquée par la nécessité d'opérer sous pression. La stabilité remarquable du catalyseur, et la bonne constance de ses propriétés compensent cet inconvénient mineur.

Le perrhénate de potassium nous a été aimablement procuré par les Ets. Ch. Bertolus que nous tenons à remercier.

L'auteur de ce travail a bénéficié d'une bourse du Ministère des Affaires Etrangères. Il tient à exprimer sa reconnaissance au Gouvernement Français.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H.S.BROADBENT, L.H.SLAUGH et N.L.JARVIS - J.Am.Chem.Soc.1954 76, 1519

(2) W.GEILMANN et H.BODE - Z.Anal.Chem.1950, 130, 222

(3) J.v.BRAUN et A.TRUMPLER - Ber.1910, 43, 545

(4) R.W.BOST et M.W.CONN, Ind.Eng.Chem. 1931, 23, 93

(5) R.W.BOST et M.W.CONN - Oil Gas J.1933, 32, n°3, 17

(6) GRISCHKEVICH et TROKHIMOWSKI - J.Russ.Phys-Chem.Soc.1926,48,90

(7) C.S.MARVEL et W.W.WILLIAMS - J.Am.Chem.Soc.1939,61, 2714

(8) G.BENNETT et A.L.HOCK - J.Chem.Soc.,1927, p.477

(9) H.de V.ROBLES - Rec.Trav.Chim.1939, 58, 111

(10) B.K.MENON et P.C.GUHA - Ber.1931, B64, 544

(11) Yu.K.YUR'EV, T.B.DUBROVINA et E.P.TREGUBOV - J.Gen.Chem.(USSR) 1946, 16, 843

(12) Yu.K.YUR'EV et M.N.PROKINA - J.Gen.Chem.(USSR)1937, 7, 1868

(13) Yu.K.YUR'EV et N.G.MEDOWSCHTIKOV - Chem.Zentr.1940, II, 1578

(14) R.MOZINGO et Collaborateurs - J.Am.Chem.Soc.1945, 67, 2092

(15) C.M.CAWLEY et C.C.HALL - J.Soc.Chem.Ind.1943, 62, 116

(16) I.WENDER, R.LEVINE et M.ORCHIN - J.Am.Chem.Soc.1950,72,4375

(17) Yu.K.YUR'EV, E.G.VENDEL'SHTEIN et L.A.ZINOV'EVA - J.Gen.Chem. (USSR) 1950, 22, 509

(18) S.F.BIRCH et D.T.Mc ALLAN - Nature 1950, 165, 899

(19) E.V.WHITEHEAD, R.A.DEAN et F.A.FIDLER - J.Am.Chem.Soc.1951, 73, 3632

(20) Yu.K.YUR'EV- J.Gen.Chem.(USSR) 1938, 8, 1934

(21) Yu.K.YUR'EV et T.P.GRAGEROV - J.Gen.Chem.(USSR)1949,19,724

(22) H.D.HARTOUGH - "Thiophene and derivatives",p.232,Interscience N.Y.(1952)

(23) H.D.HARTOUGH - "Thiophene and derivatives",p.495,Interscience N.Y.(1952)

(24) H.D.HARTOUGH - "Thiophene and derivatives",p.512,Interscience N.Y.(1952)

(25) GRISCHKEWITSCH et TROCHIMOWSKI - J.Russ.Phys-Chem.Soc.1916, 48, 913

(26) H.J.BACKER et C.C.BOLT - Rec.Trav.Chim.,1935, 54, 538

(27) GRISCHKEWITSCH et TROCHIMOWSKI - J.Russ.Phys-Chem.Soc.1916 48, 919 et Beilstein XVII, I, 7

(28) SANGO KUNICHIKA et col.J.Chem.Soc.Japan, Ind.Chem.Sect.1953 56, 931

(29) S.F.BIRCH et D.T.Mc ALLAN - J.Chem.Soc.1951, p.2556

(30) MARK W.FARLOW (to E.I.Dupont de Nemours and Co) 4 Mar.1948, U.S.2, 233, 999

(31) R.C.MORRIS et N.C.MELCHIOR (to Shell Development)12 oct.1948 U.S.2, 451, 298

(32) E.de ROY van ZUYDEWIJN - Rec.Trav.Chim.1938, 57, 445-55

(33) D.S.TARBEKK et Clay WEAVER, J.Am.Chem.Soc.1941, 63, 2939

(34) L.BERMEJO, J.J.HERRERA - An.Soc.Espan.1934, 32, 682

(35) K.A.HOFFMANN et K.OTT - Ber.1907, 40, 4930

(36) S.SMILES - J.Chem.Soc.1900, 77, 160

(37) J.v.BRAUN et A.TRUMPLER - Ber.1910, 43, 549

(38) J.v.BRAUN - Ber.1910, 43, 3223

(39) E.FROMM et G.RAIZISS - Ann.Chem.1910, 374, 90

(40) K.FRIES et W.VOGT -Ann.Chem.1911, 381, 337

(41) G.PATEIN - Bull.Soc.Chim.1888, (2) 50, 201

(42) HOUBEN WEYL - "Methoden der Organischen Chemie" Vol.II,p.589 4ème édition. Georg Thieme, Stuttgart 1955

(43) W.F.FARAGHER, J.C.MORRELL, S.COMAY - J.Am.Chem.Soc.1929,51,277

(44) V.N.IPATIEFF, H.PINES et B.S.FRIEDMAN - J.Am.Chem.Soc.1938 60, 2731

(45) V.N.IPATIEFF et B.S.FRIEDMAN - J.Am.Chem.Soc.1938, 61, 71

(46) S.O.JONES et E.EMMET REID - J.Am.Chem.Soc.1938,60,2452

(47) B.BOTTCHER et A.LUTTRINGHAUS - Ann.Chem.1947, 557, 89

(48) J.v.BRAUN - Ber.1912, 45, 1566

(49) R.BROWN, W.E.JONES et A.R.PINDER - J.Chem.Soc.1951, p.2123

(50) A.LUTTRINGHAUS et R.D.DECKERT - Angew.Chem.1955, 67, 274

(51) N.LOZAC'H - Bull.Soc.Chim.1949, 16, 840

(52) VOGEL - "Practical Organic Chemistry", 3e édition p.501, Longmans Ed.London 1956

(53) A.THUILLIER - Communication personnelle

(54) M.G.VORONKOV, A.S.BROUN et G.B.KARPENKO - Doklady Akad.Nauk (SSSR) 1948, 59, 1437, Zhur.Obschei Khim.1949,19,1144

(55) PERKIN - J.Chem.Soc.1900, 77, 274

(56) E.K.ELLINGROE - "Organic Syntheses" Vol.31, p.105 (1951)

(57) M.W.FARLOW, W.A.LAZIER et F.K.SIGNAIGO - Ind.Eng.Chem.1950, 42, 2547

(58) A.MAILHE et M.MURAT - Bull.Soc.Chim.1910, 7,288

(59) P.SABATIER et A.MAILHE - C.R.1910, 150, 1220

(60) F.K.SIGNAIGO USP 2.406.410 - 27 août 1946 (DUPONT)

(61) J.v.BRAUN - Ber.1912, 45, 1563

(62) A.W.DAY et S.GABRIEL - Ber.1890, 23, 2482

(63) LEZER - Ber.1885, 17, 1824

(64) J.v.BRAUN - Ber.1925, 58, 2167

(65) W.AUTENRIETH, A.BRUNING - Ber.1903, 36, 188

(66) ZAKI el HEWEIHI - Ber.1953, 86, 781

(67) VOGEL "Practical Organic Chemistry" 3ème édition p.684, Longmans Ed.London 1956

(68) BROR HOLMBERG - Ark.Kemi.Mineral.Geol.1937, 12A, n°14, 10

VU

Le Président du Jury,

N.LOZAC'H

VU

Le Doyen,

N.LOZAC'H

VU et PERMIS d'IMPRIMER

Caen, le Juin 1958

Le Recteur, Président du Conseil
de l'Université,

P.DAURE